This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

Digitized by Google

University of Wisconsin
LIBRARY
Class TNP
Book .P77

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

TRAITÉ

D'ÉLECTROMÉTALLURGIE

Digitized by Google

Digitized by Google

TRAITÉ
D'ÉLECTROMÉTALLURGIE

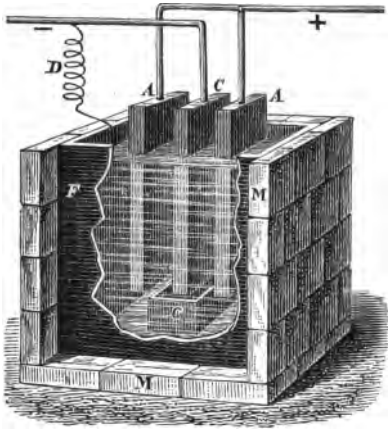
GRAVURES DANS LE TEXTE ET UNE PLANCHE

PAR

H. PONTHIÈRE

PROFESSEUR DE MÉTALLURGIE ET D'ÉLECTRICITÉ INDUSTRIELLE
A L'UNIVERSITÉ DE LOUVAIN

THÉORIE
DE L'ÉLECTROLYSE
GALVANOPLASTIE
PROCÉDÉS ELMORE
FUSION



TRAITEMENT
DES MINERAIS
RAFFINAGE
SOUDURE
TRIAGE

DEUXIÈME ÉDITION

LOUVAIN
PEETERS-RUELENS, EDITEUR
Rue de Namur, 11

PARIS
GAUTHIER-VILLARS, EDITEUR
Quai des Grands-Augustins, 55

1891

Digitized by Google

TOUS DROITS RÉSERVÉS

Typ. Ch. Fonteyn, aîné, r. de Bruxelles, 6, Louvain. — 1891

Digitized by Google

A5510
APR 15 1903
TNP
.P77
6971515

PRÉFACE.

Sous un titre plus spécial, ce livre est bien une seconde édition de notre ouvrage «*L'électrochimie et l'électrométallurgie,*» publié en 1886, qui fut le premier traité d'électrochimie théorique et appliquée. Si l'on en excepte les vingt pages décrivant, dans la première édition, quelques applications à la chimie industrielle, encore peu développées alors, on verra que la seconde la renferme intégralement.

Il nous a paru que le moment était arrivé de séparer les applications de l'électricité à la chimie proprement dites de ses applications à la métallurgie, chacune des deux branches ayant acquis depuis quelque temps une importance considérable et méritant d'être traitée seule.

Aussi, la matière de la première édition est-elle à peu près doublée dans la seconde. Outre l'introduction des recherches scientifiques récentes — particulièrement celles qui ont rapport aux électrolytes fondus, — mentionnons-y un relevé de tous les essais d'extraction des métaux tentés jusqu'ici par le concours du courant, qui établit un point de départ pour le chercheur, les procédés Elmore pour la fabrication des tubes, fils, etc. en cuivre par l'électrolyse, les traitements électrolytiques par voie ignée Minet, Hall, etc. pour l'extraction de l'aluminium et du magnésium, les procédés électrothermiques Cowles, Héroult, Kiliani, etc., les procédés de soudure électrique de Bénardos, Thomson, Coffin, etc., le triage par les aimants et les électros.

Fidèle au programme qui valut à la première édition un si

Digitized by Google

bienveillant accueil, nous avons traité toutes ces parties nouvelles avec le détail qu'elles méritent : l'examen purement scientifique des appareils et des procédés est complété, aux chapitres importants, par une étude économique établissant, pour une production et dans des conditions données, le capital et le prix de revient. Cette tâche nous a été rendue plus facile par une visite (parfois même un séjour assez long) faite à plusieurs ateliers, soit pour notre propre instruction, soit pour remplir la mission qui nous avait été confiée d'étudier tel procédé nouveau.

L'ouvrage se termine par un bon nombre de tableaux numériques sur les résistances électriques, les données thermochimiques, etc., et par une liste de brevets pris dans les principaux pays, depuis les vingt-cinq dernières années, sur les applications de l'électricité à la métallurgie.

En terminant, nous ferons remarquer que, tout en concernant surtout les métallurgistes, savants et ingénieurs, la moitié du livre à peu près s'adresse également à tous ceux qui s'occupent d'électrochimie en général, puisqu'elle donne la théorie des phénomènes électrolytiques et doit former également la première partie d'un traité d'électrochimie industrielle.

Louvain, juillet 1891.

Digitized by Google

PREMIÈRE PARTIE

DIVISION — L'ÉLECTROLYSE — SA THÉORIE LES LOIS QUI LA RÉGISSENT.

CHAPITRE Ier.

Usages du courant électrique en métallurgie.

1. Définition. Nous désignons sous le nom d'électro-métallurgie l'ensemble des procédés métallurgiques dans lesquels le courant électrique joue un rôle.

Le courant électrique est employé en métallurgie pour produire des effets *physiques*, *chimiques*, *physico-chimiques*.

2. Effets physiques du courant en métallurgie. On connait les trois suivants :

TRIAGE ÉLECTRIQUE. — Excitation d'électro-aimants en vue de séparer une matière magnétique d'une autre qui ne l'est pas. Les appareils qui réalisent ce but sont les *trieuses électromagnétiques* ou *électrotrieuses*.

SOUDURE ÉLECTRIQUE. — Echauffement, par le passage du courant, de deux métaux qu'on soude ensuite l'un à

Digitized by Google

l'autre. Les appareils employés pour cela sont les *forges électriques* ou *électrosoudeurs*.

FUSION ÉLECTRIQUE. — Fusion des métaux par l'arc voltaïque, soit dans des *creusets électriques*, soit à l'aide du *chalumeau électrique*.

3. Effets chimiques du courant en métallurgie. On connait les deux suivants :

ELECTROLYSE PAR VOIE HUMIDE. — Décomposition d'une solution saline aqueuse avec précipitation d'un métal de la solution ou d'un oxyde métallique. Les appareils dans lesquels se passe cette opération sont appelés *voltamètres*, *cuves*, *bacs* ou *bassins d'électrolyse*.

ELECTROLYSE PAR VOIE IGNÉE. — Décomposition d'un sel fondu avec précipitation du métal. Les appareils qui remplissent cet objet sont des *creusets-voltamètres* ou *fours-voltamètres*.

4. Effet physico-chimique du courant en métallurgie. On ne connait que celui-ci :

TRAITEMENT MIXTE DES MINERAIS OXYGÉNÉS. — Le courant est employé, concurremment avec le réductif ordinaire (charbon), pour réduire certains oxydes métalliques. C'est un mode mixte de traitement du minerai dans lequel la chaleur est apportée par le courant et la réduction due au charbon mélangé à la charge et en partie peut-être à une véritable électrolyse par voie ignée. Les appareils employés dans ce cas sont des *fours* ou *fourneaux électriques*.

5. Avantages des procédés électrométallurgiques. Sans parler de certaines opérations telles que le triage, possibles dans des cas spéciaux et réalisables seulement par le concours d'aimants ou d'électros, les procédés électrométallurgiques présentent sur les modes ordinaires plusieurs avantages :

1. Le courant permet d'atteindre, par l'arc ou par l'incandescence, une température très élevée (évaluée à plus de 4000

Digitized by Google

degrés) parce qu'elle n'est pas limitée, comme dans les modes de chauffage usuels, par les phénomènes de dissociation. On peut, grâce à cette température excessive, arriver à réduire couramment certains métaux difficiles à obtenir autrement.

2. Le contact de l'air ou d'une flamme oxydante avec les matières à traiter, qui rend difficile certaines opérations comme la soudure, est mieux évité par l'emploi du courant qui permet d'opérer dans une atmosphère neutre, parfois même réductrice.

3. Pour la même raison, le déchet dû à cette cause est moins élevé dans les procédés électriques que dans les modes usuels.

4. L'énergie apportée, dans les modes de travail basés sur l'électricité, au sein de la masse à échauffer ou à décomposer, est beaucoup mieux utilisée que par les procédés ordinaires, où elle n'arrive souvent à la matière en traitement, sous forme de chaleur, qu'après avoir traversé les vaisseaux qui la contiennent et les avoir échauffés en pure perte.

5. Pour la même raison, les fours électriques sont moins sujets à se détériorer.

Digitized by Google

CHAPITRE II.

Des décompositions par le courant électrique.

6. Corrélation entre le courant électrique et les phénomènes chimiques. Quand un composé liquide décomposable est traversé par un courant d'une force électromotrice suffisante, ses éléments se séparent : les bases, l'hydrogène sont mis en liberté au pôle négatif tandis que les acides, l'oxygène se retrouvent au pôle positif. Les premiers sont appelés pour cela éléments *électronégatifs*, les seconds éléments *électropositifs*.

Le courant peut être un courant primaire ou un courant induit (Fleeming).

Une réaction chimique est accompagnée d'une production d'électricité et, si l'on dispose les choses pour pouvoir recueillir le courant, le pôle négatif sera fourni par la base et le pôle positif par le corps qui joue le rôle d'acide.

Il va de soi que ces phénomènes ne se manifestent que dans le cas où les corps sont suffisamment conducteurs de l'électricité.

Ainsi, en plongeant une baguette de zinc dans un vase contenant de l'acide sulfurique dilué, si l'on place en un autre point du bain une baguette de platine que l'on réunit au zinc à l'aide d'un fil métallique extérieur, le zinc est attaqué superficiellement et transformé en sulfate en libérant de l'hydrogène. En même temps le circuit formé par le liquide, la tige de platine, le fil extérieur et la baguette de zinc sera traversé par un courant allant, dans le fil interpolaire, du platine au zinc et dans le liquide, du zinc au platine. On a donc réalisé

Digitized by Google

un élément voltaïque dont la borne positive est le platine, c'est-à-dire l'eau acidulée dans laquelle il plonge et la borne négative le zinc, c'est-à-dire la base.

Que l'on remplace ensuite la baguette de zinc par une seconde baguette de platine et que l'on réunisse les deux lames de platine plongées dans le bain aux deux pôles d'un générateur d'électricité fournissant un courant de force électromotrice suffisante, l'eau acidulée se décompose en ses éléments : l'hydrogène se portera sur la lame qui se trouve en relation avec la borne négative et l'oxygène sur celle qui se trouve reliée à la borne positive.

En dehors du phénomène électrolytique, le courant, traversant un liquide peu conducteur, draine dans les deux sens les particules solides qu'il contient et entraine du pôle positif au pôle négatif une quantité de liquide qui serait proportionnelle à l'intensité du courant et à la résistance électrique du liquide (Wiedemann).

7. L'électrolyse ; sa nomenclature. Faraday, à qui revient l'honneur d'avoir fait connaitre l'opération qui consiste à résoudre par le courant les corps composés en leurs éléments et d'en avoir indiqué les lois fondamentales, a proposé la nomenclature suivante qui est adoptée par tous les physiciens : L'opération de décomposition elle-même est l'*électrolyse ;* les *électrolytes* sont les corps soumis à l'électrolyse ; les *électrodes* ou *anodes* sont les portions des conducteurs plongées dans le bain. Toutefois, on désigne plus particulièrement sous le nom d'*anode*, l'*électrode positive*, c'est-à-dire celle qui correspond au pôle positif de la source ; et sous le nom de *cathode*, l'*électrode négative*, c'est-à-dire celle qui communique avec le pôle négatif de la source.

Quand l'électrode positive se dissout dans le liquide au cours de l'opération, on la nomme aussi *anode soluble*.

Les *ions* sont les produits de la décomposition. On les distingue en *anions* ou *éléments électropositifs*, qui se

Digitized by Google

déposent sur l'anode et *cations* ou *éléments électronégatifs*, qui se déposent sur la cathode.

L'ensemble formé par les deux anodes, l'électrolyte et le vase qui les contient est appelé *voltamètre*.

8. Notation abrégée pour désigner un voltamètre. Un moyen commode pour désigner un voltamètre consiste à grouper, en les séparant par un trait d'union et dans l'ordre indiqué par la direction du courant, les noms des substances dont sont composés l'anode, le liquide et la cathode. Ainsi, le couple *sulfure de cuivre — sulfate de cuivre — cuivre* désigne un voltamètre à sulfate de cuivre dont l'anode est en sulfure de cuivre et la cathode en cuivre. Nous adopterons cette notation.

9. Théorie de Clausius. La science actuelle, pour définir l'action chimique d'un courant, en est réduite, comme pour définir les causes de celui-ci, à des hypothèses. Clausius, dès 1857, a exposé une façon assez ingénieuse d'expliquer ce phénomène, que l'on peut résumer dans les termes suivants :

Les molécules d'un corps sont dans un état continuel de mouvement ; mais, tandis que celles d'un corps solide ne peuvent se mouvoir que dans une sphère très petite, celles des fluides, après un déplacement, n'ont pas une tendance plus grande à revenir sur leurs pas qu'à se déplacer encore dans une direction quelconque. Il en résulte que les molécules d'un fluide offrant toutes les apparences du repos seraient en réalité entrainées dans un tourbillonnement continuel. Si le liquide est un corps composé, en même temps qu'une molécule se heurte à sa voisine, elle peut échanger un de ses éléments avec elle de façon à reproduire une molécule identique à la molécule primitive ; de telle sorte que dans un bain d'eau, par exemple, le même atome d'oxygène pourrait, grâce à ces échanges continuels, se trouver successivement uni à une série d'atomes d'hydrogène différents.

Si l'on admet que, des éléments constituant les molécules

Digitized by Google

composées, les uns soient électropositifs, les autres électronégatifs, on peut expliquer le phénomène électrochimique en disant que, par le passage d'un courant électrique dans le fluide considéré, les molécules, au lieu de prendre part à un tourbillonnement qui n'est assujetti à aucune règle, ont, grâce à la force électromotrice, une tendance à prendre une direction déterminée; que les anions, en quittant une molécule composée, se dirigent vers l'anode en s'associant et se dissociant successivement sur tout leur trajet, tandis que les cations accomplissent la même série d'échanges en se dirigeant vers la cathode. Le dernier échange a lieu dans une direction à l'anode, où à chaque instant un élément électropositif se trouvera définitivement libre et dans l'autre direction à la cathode, où un élément de cation se trouvera constamment libéré.

La théorie de Clausius suppose donc que les molécules d'un milieu traversé par un courant doivent, pour être électrolysées, pouvoir être orientées et dirigées facilement. Les corps solides seraient ainsi indécomposables par le courant. Cette déduction est encore généralement admise aujourd'hui.

10. Électrolyse par voie humide; électrolyse par voie ignée. Quand le corps soumis à l'action decomposante du courant est en dissolution, l'opération se nomme *électrolyse par voie humide* ou *électrolyse ordinaire;* quand on décompose un sel fondu, on la nomme *électrolyse par voie sèche* ou *par voie ignée.*

11. Résistance du liquide dans l'électrolyse par voie humide. Dans une électrolyse, indépendamment du travail de dissociation proprement dit, le courant est employé en partie à transporter aux anodes, à travers le liquide, les ions mis en liberté. Dans le cas de l'électrolyse ordinaire, ces ions sont accompagnés inévitablement d'une certaine quantité d'eau; on peut se figurer ainsi les molécules électrolytiques charriées comme entourées d'une atmosphère d'eau qui, pendant le transport, donne lieu à un frottement dans le

Digitized by Google

liquide. Si celui-ci est très dilué, on peut considérer ce frottement comme ayant un coefficient égal à celui de l'eau sur elle-même.

M. Bouty s'est placé dans les conditions que nous venons d'indiquer pour vérifier cette induction et voici les conclusions qu'il tire de ses expériences :

1 La conductibilité (1) moléculaire de tous les sels neutres est la même.

Cette loi n'est vraie que pour les sels normaux, c'est-à-dire pour les sels dont les dissolutions s'appauvrissent également aux deux pôles [Voir § 21; 6].

2. Certains sels doubles, tels que les aluns et les sulfates doubles de nickel et d'ammonium, de cobalt et d'ammonium, en dissolution très étendue se comportent, au point de vue de la conductibilité, comme de simples mélanges.

3. Certains sels, comme les sels d'étain et le chlorure ferrique, stables en dissolutions concentrées, sont plus ou moins décomposés par l'eau en solution étendue et se comportent comme des mélanges d'acide libre et de sels basiques.

4. Les chlorure, bromure et cyanure mercuriques sont isolants.

5. Les acides et les bases qui se dissolvent dans l'eau sans combinaison donnent des dissolutions isolantes; s'il y a combinaison, ils se comportent comme les sels.

6. La conductibilité électrique d'un sel neutre en dissolution très étendue croit proportionnellement à l'élévation de température d'après la formule :

$$C_t = C_o (1 + kt)$$

dans laquelle C_t et C_o représentent la conductibité respectivement à t^o et à o^o.

(1) Rappelons que la conductibilité C est liée à la résistance R par la relation :

$$C = \frac{1}{R}$$

Digitized by Google

Le coefficient k est le même pour tous les sels neutres normaux et sa valeur moyenne est 0,0335.

7° Pour les sels neutres anormaux, la loi est à peu près exacte entre 0° et 20°; au-delà, les valeurs de k croissent.

12. Résistance du bain dans l'électrolyse par voie ignée. Les sels fondus sont en général plus conducteurs que les dissolutions salines à froid. L'électrolyse par voie sèche ne fut guère étudiée jusqu'à ces tout derniers temps. Les derniers essais sont dus à MM. Bouty et Poincarré. Voici le résumé des résultats acquis :

1. La conductibilité des sels fondus croit à peu près linéairement avec la température, suivant la formule :

$$C_t = C_\theta [1 + a (t - \theta)]$$

dans laquelle θ est la température moyenne prise comme point de comparaison et C_θ la conductibilité qui y correspond (1).

2. Il existe une relation entre la densité et le coefficient de variation avec le température.

3. Le rapport des conductibilités moléculaires d'un sel de potassium et d'un sel de sodium est indépendant de la nature de l'acide. A égale distance du point de fusion, les sels de même base et d'acide homologue ont la même conductibilité moléculaire.

4. La conductibilité d'un mélange de sels sans action chimique peut se calculer par une formule de moyenne.

5. Il existe une force thermo-électrique au contact d'une électrode métallique et d'un électrolyte fondu Cette force est égale à celle que l'on obtient avec une dissolution saturée du même sel ou avec le sel à l'état solide.

13. Résistance du contact des électrodes avec l'électrolyte. D'après les recherches du docteur Gore, la résistance du contact varie avec la nature du métal des plaques, avec la nature, la température et le degré de concentration de

(1) Voir § 399 les valeurs numériques pour un certain nombre de sels.

Digitized by Google

l'électrolyte. Elle diffère pour un même métal selon qu'il est employé comme anode ou comme cathode, ce qui peut être attribué à la différence de composition des couches liquides voisines des électrodes et à la différence des altérations physiques et chimiques éprouvées par les surfaces de celles-ci.

On trouvera [12me partie], des tableaux donnant les résistances spécifiques.

14. Décompositions électrolytiques simples. Dans les cas les plus simples, un corps soumis à l'électrolyse dans les conditions convenables se décompose en ses deux éléments. Ainsi, l'eau légèrement acidulée se résout en hydrogène et oxygène que l'on peut recueillir respectivement à la cathode et à l'anode; le chlorure de cuivre cède son cuivre à la cathode tandis que le chlore se rend à l'anode. Voilà le phénomène dans toute sa simplicité. Mais les choses ne se passent pas toujours ainsi.

15. Réactions sécondaires. En électrolysant une solution de sulfate de soude, par exemple, on obtient à l'anode de l'oxygène et de l'acide sulfurique; à la cathode de la soude et de l'hydrogène.

Les réactions suivantes expliquent ce résultat :

$$Na^2SO^4 + 2H^2O + \text{courant donnent :}$$

à la cathode	à l'anode
Na^2 libre qui décompose sur place une molécule d'eau en dégageant de l'hydrogène et donnant de la soude caustique : $Na^2 + 2H^2O = 2NaHO + H^2$	SO^4, radical instable qui se dédouble immédiatement d'une part en O et d'autre part en SO^3 qui se combine avec une molécule d'eau pour donner H^2SO^4.

Il se produit donc dans ce cas deux *réactions secondaires* dont le courant n'est, peut-on dire, que la cause occasionnelle, et qui se superposent à la réaction électrolytique proprement dite en altérant les résultats comme il vient d'être expliqué.

Digitized by Google

Ces réactions secondaires se produisent fréquemment ; elles s'établissent aisément dans un grand nombre de cas.

16. Cas électrolytique le plus fréquent Le plus souvent, dans la pratique électrolytique, c'est en réalité l'anode que l'on décompose par le courant : le liquide du voltamètre ne sert que d'intermédiaire. Ainsi, pour raffiner une lame de cuivre impur, on la prend pour anode d'un voltamètre à sulfate ou à nitrate de cuivre dont la cathode est une lame de cuivre pur, de charbon, etc. On s'accorde alors à expliquer comme suit le transport du cuivre métallique pur de l'anode à la cathode :

La liqueur cuivrique du voltamètre se décompose par le courant, d'une part en cuivre métallique qui se rend à la cathode ; d'autre part, si c'est du sulfate, en SO^4 qui se rend à l'anode où se reproduit avec le cuivre de celle-ci une molécule de $CuSO^4$ qui se redissout dans le liquide pour remplacer celle qui a été décomposée.

M. G. Badia conteste cette manière d'expliquer le phénomène. D'après cet ingénieur, si l'on fait passer un courant électrique à travers un couple *sulfure de cuivre* (CuS) — *nitrate de cuivre* — *cuivre,* on constate après électrolysation que le cuivre de la cathode a augmenté juste du poids perdu par l'anode, laquelle ne contient plus que du soufre métalloïde avec du sulfure de cuivre indécomposé, pendant que *la solution est toujours restée inaltérée.*

« S'il y a décomposition du sel, fait remarquer M. Badia, » en cuivre d'un côté et acide nitrique avec oxygène de l'autre, » comment se fait-il que le soufre ne soit pas, par un moyen » d'oxydation aussi puissant, transformé en acide sulfurique ? » En effet, on retrouve dans l'anode le soufre qui était combiné » avec le cuivre et l'analyse chimique ne révèle aucune trace » d'acide sulfurique dans la solution du nitrate de cuivre ; » l'énergie du courant électrique agit donc uniquement pour » *séparer le soufre du cuivre et transporter ce dernier*

Digitized by Google

» *de l'anode à la cathode*, et dans ces conditions rien n'em-
» pêche d'affirmer que les sulfures sont électrolysables ; fait
» qui semblerait ne pas être d'accord avec l'opinion générale-
» ment admise par les électriciens et qui consiste à dire que
» l'électrolyse ne peut avoir lieu que lorsque les substances à
» électrolyser sont à l'état liquide (1). »

La chaleur de formation de $CuSO^4$ est supérieure à celle du $Cu(NO^3)^2$; aussi l'objection paraît sérieuse à première vue. On peut toutefois y répondre qu'il n'y a pas transport vers l'anode d'acide nitrique et d'oxygène qui devraient inévitablement oxyder le soufre, mais bien du radical $(NO^3)^2$ qui peut transformer directement en nitrate le cuivre de l'anode et ne peut pas à lui seul transformer le soufre.

La formation de $Cu(NO^3)^2$ laisse un excès de chaleur sur celle qui est absorbée par la dissociation de CuS ; la dissociation de CuS en ses éléments, S métalloïde et Cu, comme la transformation ultérieure de ce métal en nitrate, se trouvent ainsi expliqués.

En terminant ce chapitre, observons avec Maxwell que
« dans l'électrolyse, à côté du courant électrique inconnu jus-
» qu'ici existe un courant matériel, ces deux courants faisant
» partie essentielle du même phénomène. On conçoit donc que
» l'électrolyse soit, parmi tous les phénomènes que fournit
» l'électricité, celui qui parait se prêter le mieux à jeter quelque
» lumière sur la nature véritable du flux électrique. On pense
» tout naturellement à considérer les ions comme servant de
» véhicule à l'électricité, chaque molécule d'anion étant chargée
» de la même quantité d'électricité négative et chaque molé-
» cule de cation de la même quantité d'électricité positive. Par
» le mouvement des ions à travers le liquide électrolysé, on
» peut se faire ainsi une représentation physique complète du
» courant. »

(1) La Lumière électrique, n° du 4 octobre 1884.

Digitized by Google

CHAPITRE III.

Les lois électrolytiques.

LOIS RELATIVES A L'INTENSITÉ DU COURANT.

17. Loi de Faraday. Les lois fondamentales de l'électrolyse ont été établies par Faraday. On peut les résumer ainsi :

Dans le circuit d'une source électrique dans lequel sont interposés en des points quelconques différents électrolytes, il s'établit une intensité de régime (réglée dans chaque cas par la loi d'Ohm), sous laquelle 1° la quantité de substance décomposée dans chacun des électrolytes est proportionnelle au temps, c'est-à-dire à la quantité d'électricité qui a traversé chaque bain ; 2° les poids des éléments séparés dans chaque bain sont dans le même rapport que leurs équivalents chimiques.

1re Remarque. Si la source d'électricité est un élément de pile, la loi de Faraday s'étend à cet élément qui est d'ailleurs un véritable voltamètre en tout identique aux autres. C'est-à-dire que, dans un élément Daniell par exemple, il se *dissoudra* dans un temps donné un poids de zinc égal à celui qui se *précipitera* dans un voltamètre à sulfate de zinc qui ferait partie du circuit.

2me Remarque. La loi de Faraday se vérifie non-seulement pour une même intensité et des intervalles de temps différents, mais aussi pour des intensités différentes et des intervalles de temps égaux ; c'est-à-dire que la quantité de substance décomposée pendant une minute par un courant d'intensité égale à un ampère est la moitié, le tiers, etc. de la quantité décom-

Digitized by Google

posée, toutes autres choses égales, par des courants de deux, trois, etc. ampères. La forme sous laquelle nous avons exprimé la loi est donc bien générale.

La loi de Faraday suggère plusieurs objections qu'il importe d'élucider avant d'aller plus loin.

18. Influence de la conductibilité du bain. Il semble que la plus ou moins grande conductibilité du bain doive influencer la quantité de substance décomposée dans un électrolyte donné par une quantité d'électricité donnée. Il n'en est rien. En soumettant deux bains de résistance respective R et R' à l'action d'un courant *qui puisse conserver dans les deux expériences la même intensité*, il faut en effet *modifier la force électromotrice en conséquence*. Si, pour avoir un cas très simple, nous pouvons négliger la résistance du fil interpolaire et si R', résistance dans la seconde expérience égale 2R, la loi d'Ohm pour chacun des cas sera :

$$I = \frac{E}{R} \text{ et } I' = \frac{E'}{2R}$$

I' ne pourra égaler I qu'à la condition d'amener E' à une valeur égale à 2E; de sorte que l'excès de travail à dépenser pour vaincre l'excès de résistance dans la seconde expérience est fourni par une augmentation convenable de la force électromotrice. Le symbole du travail fourni en une seconde par un courant est en effet EI, produit de son intensité par sa force électromotrice et l'on voit que, tout en libérant dans les deux cas la même quantité de substance, le travail effectué, comme le travail dépensé, est double. Nous anticipons peut-être un peu en rencontrant cette première objection; mais il nous a paru convenable de montrer immédiatement qu'il n'y a là rien qui ne soit strictement conforme aux lois de la mécanique.

19. Présence dans le circuit d'un bain inélectrolysable dans les conditions de l'expérience. La décomposition d'un électrolyte exige, comme on le verra

Digitized by Google

plus loin, une force électromotrice minima sous laquelle aucun phénomène d'électrolyse ne se produit. Il peut se faire que dans un circuit comprenant plusieurs électrolytes, l'un d'eux ne puisse être décomposé par la force électromotrice du courant. Alors il pourra se présenter deux cas :

Ou bien l'électrolyte en question oppose au courant une résistance tellement grande qu'il peut être considéré comme un isolant. Dans ces conditions, le circuit se trouve brisé et par là même absolument inactif, puisqu'il n'est traversé par aucun courant.

Ou bien l'électrolyte considéré n'oppose pas cette résistance énorme et alors, tout en ne se prêtant à aucune décomposition électrolytique, il permet au courant de circuler dans le circuit et de décomposer les autres électrolytes en observant la loi de Faraday. Dans ce cas, cet électrolyte ne doit plus être considéré que comme une résistance analogue à celle que l'on produirait en interposant à sa place dans le circuit une résistance égale sous la forme d'un fil métallique long et fin ou d'un rhéostat. Il n'est pas soumis à la loi de Faraday puisqu'il n'est le siège d'aucun phénomène électrolytique.

20. Électrolyse des sels à métaux plurivalents; lois de Becquerel. Dans l'interprétation de la loi de Faraday, ce n'est pas la notion des *poids atomiques* qui doit intervenir mais, ainsi que l'indique l'énoncé que nous en donnons, la notion de *valence*. Il en résulte que dans l'électrolyse des chlorures de cuivre par exemple, il se déposera, pour un même poids donné de chlore mis en liberté, un gramme de cuivre si l'on électrolyse du chlorure cuivrique et deux grammes si l'on électrolyse du chlorure cuivreux. Ainsi des sels des autres métaux plurivalents. Cela revient, si l'on veut, à adopter pour les métaux plurivalents, plusieurs équivalents que l'on appliquera suivant la combinaison dont ils font partie. On aura ainsi un équivalent pour le cuivre (cuprosum) et un autre pour le cuivre (cupricum), un équiva-

Digitized by Google

lent pour le fer (ferrosum) et un autre pour le fer (ferricum) etc. [Voir à la 12me partie le tableau des équivalents électrochimiques].

La décomposition est donc toujours gouvernée par l'élément électropositif ou qui joue le rôle d'acide.

M. Ed. Becquerel, qui a établi cette loi, a également trouvé que, si un poids donné d'un acide ou d'un élément électropositif se combine avec des poids différents de métaux plurivalents de façon à donner les différents composés que les deux corps sont susceptibles de former entre eux, la quantité d'électricité produite est la même dans tous les cas.

Cette quantité d'électricité fournie par les différents composés ne dépend donc aussi que de l'élément électropositif.

21. Anomalies. Certaines opérations électrolytiques présentent des anomalies qui s'expliquent :

1. Ainsi, quand on électrolyse de l'eau acidulée en faisant usage d'une anode formée d'une large lame de platine, on n'obtient pas à cette lame positive la quantité d'oxygène correspondante à l'hydrogène dégagé à la cathode. Cela tient à l'absorption ou occlusion dans la lame positive d'une partie de l'oxygène libéré.

2. De même, si l'on interpose dans un circuit et en tension deux voltamètres à sulfate de cuivre dont l'un ait des électrodes en cuivre et l'autre des électrodes en platine, on pourra s'assurer aisément par des pesées répétées que, après un certain temps de marche, les poids des deux dépôts de cuivre ne sont plus égaux dans un temps donné. C'est qu'en effet la solution du second voltamètre s'est de plus en plus appauvrie en cuivre et enrichie en acide sulfurique. Celui-ci a pu s'électrolyser partiellement et l'énergie laissée par le courant dans ce second voltamètre se répartit alors en réalité sur deux électrolyses différentes.

3. Il peut se faire que l'électrolyse de l'eau acidulée, tout

Digitized by Google

en ayant lieu, ne soit accusée par le dégagement d'aucun des deux gaz constitutifs de l'eau. C'est qu'alors l'hydrogène se dissout dans le liquide ou s'occlut dans la cathode, tandis que l'oxygène se combine à l'anode avec l'hydrogène d'avance occlu dans celle-ci ou dissous dans le liquide. Ce cas est appelé *convection électrolytique* (Helmholz).

4. On pourra, au contraire, constater l'apparition des deux gaz aux électrodes alors que la force électromotrice du courant est trop faible pour qu'il y ait électrolyse [§ 24]. C'est qu'alors le liquide contenait d'avance à l'état libre les deux gaz que le courant n'a fait que séparer. Ce cas est appelé *électro-pseudolyse* (Tommasi).

5. Dans l'électrolyse des sels alcalins, l'oxygène est parfois recueilli dans la proportion de 1 pour 4 d'hydrogène. C'est qu'il se forme un composé alcalin suroxygéné (Duter).

6. Dans l'électrolyse de certains sels, tels que le sulfate de potassium, si le voltamètre se prête à recueillir, pour les analyser, les liquides baignant les électrodes, on constate que si 1 équivalent (71) de sulfate [§ 23] a été décomposé, il manque 1 équivalent (24) d'acide sulfurique autour du pôle + et 1 équivaletn (47) de potasse libre autour du pôle —; c'est une électrolyse *normale*. Si l'on électrolyse du nitrate de sodium, les pertes de concentration aux deux pôles ne correspondent pas à des résultats aussi réguliers; c'est une électrolyse *anormale*.

Il faut sans doute considérer les sels dont l'électrolyse est anormale comme entraînant une certaine quantité d'eau *combinée*, outre celle qui est *entraînée mécaniquement*. Cette eau transportée *en excès* vers le pôle — correspond à l'accroissement de résistance que l'expérience révèle. Dans les électrolyses normales, la quantité d'eau entraînée vers les deux pôles est la même. (Bouty).

7. Comme l'a démontré M. Bouty, certains sels doubles ne paraissent pas exister en dissolution étendue et se comportent comme de simples mélanges; tels sont les sulfates doubles de

Digitized by Google

cobalt et d'ammonium, de nickel et d'ammonium, le bisulfate de potassium et le bisulfate d'ammonium. D'autres sels, au contraire, conservent leur individualité dans les dissolutions les plus étendues ; tels sont le bichromate de potassium et le sulfocyanure de potassium.

8. Enfin, les phénomènes secondaires, tels que la décomposition de l'eau du bain par le métal libéré (comme cela arrive avec le sodium par exemple), l'attaque de l'anode par l'acide et l'oxygène mis en liberté, la formation de composés organiques, tels que l'acide mellitique quand on opère avec des électrodes en charbon, rendent la loi de Faraday plus difficile à vérifier dans bien des cas. Elle n'en conserve pas moins une exactitude tellement grande que les écarts que l'on constate parfois doivent être expliqués comme on vient de le voir dans l'exposé des anomalies ou attribués à des erreurs d'expérimentation ou à des réactions secondaires mal connues ou difficiles à mesurer.

22. Équivalents électrochimiques. On nomme *équivalent électrochimique d'une substance la quantité de cette substance qui est électrolysée par le passage pendant l'unité de temps de l'unité de courant ou par le passage de l'unité d'électricité (1 coulomb).*

Les équivalents électrochimiques des différentes substances sont proportionnels à leurs équivalents chimiques. Ceux-ci ne représentent que des rapports numériques, mais les équivalents électrochimiques peuvent être déterminés en grammes dès que l'unité d'électricité est fixée.

L'équivalent chimique est donc égal au produit de l'équivalent électrochimique, pris comme nombre abstrait, par une constante.

D'après Kohlrausch, 1 coulomb d'électricité (1 ampère en 1 seconde) dépose $0^{gr},0011363$ d'argent d'un composé dans lequel l'équivalent de l'argent est 108.

Lord Rayleigh, par des recherches plus récentes, a trouvé

Digitized by Google

que 1 ampère dépose en 1 heure $4^{gr},025$ d'argent, ce qui correspond à

$$\frac{4,052}{3600} = 0^{gr},001118 \text{ en 1 seconde (1).}$$

Si nous adoptons les résultats de lord Rayleigh, l'équivalent électrochimique de l'argent est $0^{gr},001118$.

L'unité électromagnétique C. G. S. de courant précipite donc $0^{gr},001118 \times 10 = 0^{gr},01118$ d'argent (2) ou, en vertu de la loi de Faraday, dégage

$$\frac{0^{gr},01118}{108} = 0^{gr},0001035 \text{ d'hydrogène,}$$

ou décompose $0^{gr},0001035 \times 9 = 0^{gr},0009315$ d'eau etc.

Le dépôt du nombre de grammes d'argent représenté par l'équivalent chimique de ce métal exigera ainsi

$$\frac{108}{0,01118} = 9660 \text{ unités absolues électromagnétiques C. G. S.}$$

La décomposition de 9 grammes d'eau, le dégagement de 1 gramme d'hydrogène etc. seront produits par le même nombre d'unités absolues d'électricité. Ce nombre serait reproduit par les quotients :

$$\frac{1}{0,001035}, \frac{9}{0,009315}, \text{ etc.}$$

$0^{gr},001035$, $0^{gr},009315$ sont en effet les poids d'hydrogène, d'eau, etc. électrolysés par l'unité électromagnétique d'électricité.

23. Equivalent d'électricité. *Ainsi* 9660 *unités absolues électromagnétiques ou* 96600 *coulombs électrolysent* 108 *grammes d'argent,* 9 *grammes d'eau,* 1 *gramme d'hydrogène etc. ou, comme on dit par abréviation,* 1 *équivalent d'argent,* 1 *équivalent d'eau,* 1 *équivalent d'hydrogène, etc. c'est-à-dire des quantités de substances représentées en grammes par la formule*

(1) M. Mascart a trouvé $0^{gr},001156$.
MM. Pellat et Potier $0^{gr},001192$.

(2) Rappelons qu'un coulomb vaut $\frac{1}{10}$ d'unité absolue de quantité

Digitized by Google

moléculaire dans laquelle l'élément électronégatif entre avec 1 *équivalent. Ce nombre* 96600 *coulombs est appelé pour cette raison équivalent d'électricité.*

9660 (si l'on compte en unités absolues), 96600 (si l'on compte en unités ordinaires), *est la constante par laquelle on doit multiplier l'équivalent électrochimique pour reproduire l'équivalent chimique.*

LOIS RELATIVES A LA FORCE ÉLECTROMOTRICE.

24. Loi de la force électromotrice minima. Une des conséquences de la loi de Faraday est la nécessité, pour opérer une électrolysation donnée, d'opérer avec un courant de force électromotrice suffisante. En effet, le travail chimique accompli en une seconde dans une électrolysation se mesure par le symbole EI. La quantité de substance décomposée n'étant proportionnelle qu'à l'intensité du courant et se trouvant toujours indépendante de la force électromotrice de celui-ci, il n'est pas possible, par une variation d'intensité seulement, d'atteindre pour l'énergie à dépenser une valeur égale à celle du travail chimique à accomplir dans une électrolyse donnée. La loi de Faraday montre en effet que, l'intensité étant proportionnelle au travail électrochimique accompli et pouvant ainsi lui servir de mesure, tout en augmentant ou en diminuant cette intensité, on augmente ou l'on diminue dans la même proportion le travail accompli. Le seul facteur qui permette, par sa variation, de modifier le rapport de l'énergie disponible au travail chimique à produire est E, la force électromotrice. On conçoit donc que l'électrolyse d'un composé quelconque exige un courant d'une force électromotrice minima, sous laquelle l'électrolyse est impossible et au-dessus de laquelle l'électrolyse aura toujours lieu (1).

(1) Ceci se rapporte exclusivement, bien entendu, aux substances *exothermiques*. La plupart des combinaisons sont *exothermiques*, c'est-

Digitized by Google

Prenons pour exemple l'électrolyse de l'eau acidulée et appelons ε la force électromotrice nécessaire pour opérer la dissociation. Le travail nécessaire pour décomposer 9 grammes d'eau (ou pour libérer 1 gramme d'hydrogène) sera, comme nous venons de le voir, $\varepsilon I = \varepsilon \times 9660$ ergs, en donnant à ε une valeur convenable. Ce travail correspond à la quantité de chaleur :

$$\frac{\varepsilon \times 9660}{4{,}2 \times 10^7} \text{ calories-grammes (1).}$$

Il doit être au moins égal à 34460 calories-grammes, quantité de chaleur absorbée par la décomposition de 9 grammes d'eau ou dégagée par la combinaison de 1 gramme d'hydrogène avec 8 grammes d'oxygène (2).

Nous devons donc avoir l'égalité :

$$\frac{\varepsilon \times 9660}{4{,}2 \times 10^7} = 34460.$$

D'où $\varepsilon = 1{,}495 \times 10^7$ unités absolues de force électromotrice, ou $1^{\text{volt.}},495$.

C'est la force électromotrice minima nécessaire pour l'électrolyse de l'eau acidulée. Pour toute valeur inférieure à $1^{\text{volt.}},495$, l'électrolyse n'aura pas lieu, attendu que l'équation ne serait pas alors satisfaite ou, en d'autres termes, que l'énergie disponible ne suffirait pas au travail chimique à produire.

Il est à peine besoin de faire remarquer que si, tout en conservant à la force électromotrice une valeur inférieure à $1^{\text{volt.}},495$, on se proposait d'atteindre la somme d'énergie

à-dire qu'elles se forment avec dégagement de chaleur. Il n'y a d'exceptées que l'acétylène, le protoxyde d'azote, le chlorure d'azote et les substances explosives, qui sont *endothermiques*, c'est-à-dire se forment avec absorption de chaleur.

On suppose que dans les combinaisons endothermiques, il se produit une séparation finale des dernières particules qui absorbe plus de chaleur qu'il ne s'en est produit par la combinaison.

(1) La calorie-gramme, appelée aussi gramme-degré ou petite calorie, vaut $\frac{1}{1000}$ de la calorie ordinaire, appelée aussi kilogramme-degré ou grande calorie.

(2) Chiffre trouvé par Favre.

Digitized by Google

nécessaire en augmentant l'intensité du courant, on augmenterait dans la même proportion les deux membres de l'équation. Ainsi, en doublant l'intensité, la quantité d'eau qui devrait se décomposer conformément à la loi de Faraday si l'électrolyse avait lieu dans ces nouvelles conditions, serait double ; la quantité de chaleur correspondante double aussi et l'équation deviendrait :

$$\frac{\varepsilon \times (9660 \times 2)}{4{,}2 \times 10^{7}} = 34460 \times 2.$$

Elle ne pourrait être satisfaite (ou l'électrolyse ne pourrait avoir lieu) que pour la même valeur de ε trouvée plus haut. Chercher à produire l'électrolyse en modifiant I seule serait une tentative du genre de celle qui consisterait, pour amener l'équilibre entre les deux plateaux inégalement chargés d'une balance, à ajouter dans ces deux plateaux des poids identiques.

Nous pouvons donc formuler la loi suivante :

Pour électrolyser un composé quelconque, il faut recourir à un courant de force électromotrice déterminée et, si elle n'est pas atteinte, l'électrolyse n'aura pas lieu, quelle que soit d'ailleurs l'intensité du courant.

Cette loi qui n'est, comme on vient de le voir, qu'une conséquence de la loi de Faraday, se vérifie expérimentalement d'une façon complète. Comme nous le verrons, elle a surtout été élucidée par M. Berthelot.

25. Loi de Thomson. Si a est l'équivalent électrochimique d'un métal (1) dans un électrolyte quelconque ;

C la quantité de chaleur absorbée par la libération de 1 gramme de ce métal ;

J l'équivalent mécanique de la chaleur ;

(1) Cette loi, vraie pour un métal, l'est pour un élément quelconque de l'électrolyte.

Digitized by Google

Sir W. Thomson a démontré que *la force électromotrice nécessaire pour libérer ce métal est*

$$E = JCa \text{ en mesures absolues.}$$

En effet, dans un élément voltaïque, par exemple, dont les électrodes sont réunies par un simple conducteur interpolaire, un courant d'intensité I se produit par la dissolution de aI grammes de zinc métallique par seconde, ce qui correspond à CaI calories grammes ou à un travail de $JCaI$ ergs. Or, ce travail mécanique est complètement transformé en chaleur dans ce cas particulier et le travail mécanique équivalent à cette chaleur produite dans le circuit total est aussi égal au produit I^2R du carré de l'intensité du courant par la résistance du circuit total *(loi de Joule)*.

$$\text{De là } JCaI = I^2R \text{ ou } JCa = IR.$$

Or IR, d'après la formule d'Ohm, n'est autre que E que nous avons noté pa ε.

$$\text{D'où } JCa = \varepsilon.$$

La formule de Thomson se traduit sous la forme suivante :

La force électromotrice minima nécessaire à la décomposition d'un électrolyte est, en mesures absolues, l'équivalent mécanique de la chaleur dégagée par 1 *équivalent électrochimique du métal attaqué;* ou, ce qui revient au même, *l'équivalent mécanique de la chaleur de formation de la molécule électrolytique dans laquelle l'élément électronégatif entre avec* 1 *équivalent.*

La réciproque de cette loi, qui est évidente, est précisément la loi de Thomson.

26. Divergences de la loi de Thomson avec les données thermochimiques. La force électromotrice d'un bon nombre d'éléments voltaïques ne correspond pas exactement aux données thermochimiques. Ces exceptions ne sont qu'apparentes. Elles doivent s'expliquer par les faits suivants :

Digitized by Google

1. Certains métaux ont une tendance à former des sous-sels, ce qui donne lieu à des réactions thermochimiques différentes et à une force électromotrice différente de la valeur calculée d'après la chaleur de formation des sels normaux.

2. La force électromotrice calculée est souvent accrue par une portion de l'énergie due à l'hydratation ou à la dissolution des sels solides.

3. Enfin, certains phénomènes inaperçus (tels que le dépôt d'une couche mince d'oxyde sur une électrode), comme aussi l'emploi de substances non chimiquement pures justifient souvent les irrégularités constatées.

Jusqu'aujourd'hui aucune expérience ne permet de mettre en doute la loi de Thomson.

27. Transformation de la formule de Thomson. — Puisque l'équivalent chimique est le produit de l'équivalent électrochimique par une constante (9660), nous pouvons, en appelant c l'équivalent chimique (1), l'introduire dans la formule de Thomson, qui devient

$$\varepsilon = J \times C \times \frac{c}{9660}$$

ou, en y remplaçant J par sa valeur dans le sytème C. G. S :

$$\varepsilon = 4{,}2 \times 10^7 \times C \times \frac{c}{9660}$$

En exprimant ε en volts (2), elle prend la forme :

$$\varepsilon^{\text{volts}} = \frac{4{,}2 \times 10^7 \times C}{10^8} \times \frac{c}{9660} = 0{,}00004347 \times Cc$$

Pour que $\varepsilon = 1^{\text{volt}}$ satisfasse cette équation, il faut que Cc, qui représente le nombre de calories fournies par 1 équivalent en grammes du métal, soit égal à

$$\frac{1}{0{,}00004347} = 23004 \text{ calories-grammes ou } 23 \text{ calories ordinaires.}$$

(1) Rappelons que l'on est convenu d'appeler par abréviation, équivalent chimique d'un métal, le nombre de grammes représenté par son équivalent chimique proprement dit.

(2) Un volt vaut 10^8 unités absolues de force électromotrice.

Digitized by Google

Un volt correspond donc à 23 cal. ord. et un métal dont 1 équivalent en grammes exigerait pour être libéré d'un de ses sels, 23 calories, serait précipité de ce sel par un courant de force électromotrice minima égale à 1 volt.

Au lieu de résoudre l'équation

$$\varepsilon^{\text{volts}} = 0{,}00004347 \times Cc$$

dans chaque cas particulier on arrivera donc au même résultat comme suit :

28. Détermination de la force électromotrice de décomposition d'un électrolyte. *On détermine la force électromotrice nécessaire à la décomposition d'un électrolyte quelconque en divisant par* 23 *le nombre de calories ordinaires dégagées par* 1 équivalent chimique *du métal attaqué dans sa transformation pour donner le sel composant l'électrolyte* ou, ce qui revient au même, *en divisant par* 23 *la chaleur de formation de la molécule électrolytique dans laquelle l'élément électronégatif entre avec* 1 équivalent.

Exemple. Etant donné que 1 gramme d'hydrogène dégage en se transformant en eau $34^{c},45$, la force électromotrice théoriquement nécessaire pour électrolyser l'eau est :

$$\frac{34{,}45}{23{,}0} = 1^{\text{volt.}},495.$$

L'hydrogène joue ici le rôle de métal.

Nous verrons que les phénomènes secondaires, par une absorption ou un dégagement de chaleur, obligent souvent à employer dans la pratique des forces électromotrices différentes des chiffres théoriques ainsi obtenus.

29. Concordance des résultats obtenus par les physiciens. D'une part, d'après les recherches de Favre, 1 gramme d'hydrogène dégage en brûlant en eau liquide 34460 calories-grammes ; d'autre part, 1 ampère en 1 seconde ou 1 coulomb d'électricité libère $0^{gr},000010415$ d'hydrogène (Mascart) [§ 22].

Un courant d'une force électromotrice de $1^{\text{volt.}}495$ débitant

Digitized by Google

1 coulomb par seconde, a pour intensité 1 ampère et la résistance x du circuit est donnée par la formule d'Ohm :

$$1 = \frac{1,495}{x}$$

dans laquelle $x = 1^{\text{ohm}},495$

Dans ces conditions, le travail calorifique déterminé par la loi de Joule est en quantités de chaleur équivalentes à 1 erg

$$I^2Rt = \left(\frac{1}{10}\right)^2 \times 1,495 \times 10^9 \times 1 = 1,495 \times 10^7 \text{ (1)}$$

ou

$$\frac{1,495 \times 10^7}{4,2 \times 10^7} = 0^{\text{cal.-gr.}},35595.$$

De sorte que la mise en liberté de 1 gramme d'hydrogène correspond à une absorption de chaleur de

$$\frac{1,00 \times 0,35595}{0,000010415} = 34176 \text{ calories-grammes},$$

chiffre très approché de celui de Favre.

La faible différence entre ces deux chiffres s'explique par les erreurs d'expérimentation et l'on trouve ici une nouvelle vérification des lois de la mécanique moléculaire.

30. Loi de Sprague. *Les substances mises en liberté aux électrodes sont celles qui pour se dégager absorbent le moins d'énergie spécifique.*

Cette loi est en quelque sorte la réciproque du principe du travail maximum posé par M. Berthelot et qu'il exprime ainsi :

Tout changement chimique accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur. Dans la seconde loi, c'est une question de chaleur, dans la première, une question de force électromotrice.

31. Vérification des lois de Faraday et de Thomson. Les lois de Faraday et de Thomson n'ont été vérifiées que pour un nombre limité de combinaisons. Certaines substances n'ont pas été électrolysées jusqu'ici. Et pour celles

(1) Un ohm vaut 10^9 unités absolues de résistance.

Digitized by Google

qui sont électrolysables, il faut les mettre dans certaines conditions d'hydratation si l'on opère sur une solution aqueuse, de fluidité et de température si l'on opère sur un sel fondu.

D'autres éléments, tels que la surface des électrodes, la capacité des cuves, la densité du courant jouent un rôle parfois important.

Enfin la composition du bain doit être bien étudiée, si l'on veut éviter que certains éléments mis en liberté par l'électrolyse réagissent sur ceux du bain.

32. Vérification de la loi de Sprague; expériences de Berthelot. Nous croyons utile de résumer ici les expériences si intéressantes entreprises par M. Berthelot pour vérifier cette loi.

Il s'est servi des trois éléments de pile suivants :

Zinc-platine (une lame de zinc et une de platine plongeant dans l'acide sulfurique étendu) équivalent à 19^c [§ 27];

Daniell; celui de M. Berthelot équivalait à $24^c,5$;

Zinc-cadmium (chaque métal plongé dans son sulfate) équivalent à $8^c,3$.

M. Berthelot a opéré sur des sulfates de métaux à un et à deux degrés d'oxydation :

Nous choisirons parmi les premiers le sulfate de potassium, parmi les seconds le sulfate ferreux et le sulfate manganeux.

SULFATE DE POTASSIUM.

1. *Electrolyse avec deux électrodes en platine.*

$K_2SO_4 + H_2O +$ courant donnent [§ 15]

à l'anode	à la cathode
H_2SO_4 étendu et O	H et KHO

La séparation des éléments de l'eau absorbe	$34^c,5$
— de la potasse et de l'acide —	$15^c,7$ (1).
Chaleur totale absorbée	$50^c,2$

(1) Ce chiffre $15^c,7$ est le nombre de calories dégagées par la formation

Digitized by Google

Aussi deux éléments Daniell, équivalents ensemble à 49^c, ne suffisent-ils pas pour décomposer le sulfate de potassium, tandis que trois éléments zinc-platine (57^c) suffisent.

2. *Anode en cuivre.*

Dans l'électrolyse précédente, si, au lieu de deux électrodes inattaquables, on fait usage d'une anode en cuivre, ce métal se trouve oxydé par l'oxygène naissant et l'acide sulfurique pour donner $CuSO_4$ et dégager $28^c,2$. *La force électromotrice absorbée se réduit alors à* $50,2 - 28,2 = 22^c,0$.

3. *Anode en zinc.*

Si l'anode est en zinc, la formation du $ZnSO^4$ dégage $53^c,5$. *La force électromotrice nécessaire se réduit alors à* $50,2 - 53,5 = -3^c,3$. C'est-à-dire qu'au lieu d'une dépense d'énergie, le résultat de l'électrolyse est une énergie disponible de $3^c,3$. Il n'est donc pas nécessaire de recourir à une source d'électricité. L'électrolyte est en même temps le siège d'une force électromotrice ; on a réalisé une pile.

SULFATE FERREUX (dissous au moment de l'expérience).

Electrolyse avec électrodes en platine.

Les trois réactions électrolytiques les plus simples qui puissent se passer dans ce cas sont :

1. *Séparation du métal et de l'oxygène libre.*

(Fe, SO^3, O, H^2O)

Séparation de FeO et SO^3	$12^c,5$
Dissociation de FeO hydraté	$34^c,5$
Chaleur totale absorbée	$47^c,0$

2. *Séparation de l'oxyde et de l'acide et formation d'hydrogène et d'oxygène libres.*

(FeO, SO^3, H^2, O)

Séparation de FeO et SO^3	$12^c,5$
Décomposition de l'eau en ses éléments	$34^c,5$
Chaleur totale absorbée	$47^c,0$

du *sulfate de potassium dans l'état dissous*, au moyen de l'*acide sulfurique*. [Voir les tableaux ; 12e partie].

Digitized by Google

3. *Décomposition de l'eau en hydrogène et oxygène.*

$(FeSO^4, H^2, O)$

La chaleur absorbée dans ce cas est 34c,5.

Si l'on opère avec deux éléments zinc-platine, équivalents à 38c, l'oxygène libéré est employé à changer le sulfate ferreux en sulfate ferrique, réaction qui dégage 13c; il ne se dégagera pas d'oxygène à l'anode.

La force électromotrice disponible dans ces conditions est donc 38 + 13 = 51c. C'est, comme on vient de le voir, la force électromotrice nécessaire pour la séparation du fer et de l'oxygène.

Si l'on opère avec trois éléments zinc-platine, équivalents à 57c, le sulfate ferreux est décomposé en oxyde et acide en même temps que l'hydrogène et l'oxygène apparaissent aux pôles. Cette double décomposition n'absorbe en effet que 47c et l'on dispose de 57 comme on vient de le voir.

Le fer et le sulfate ferrique pourront donc continuer à se former en même temps que l'hydrogène et l'oxygène, c'est-à-dire qu'on verra fonctionner concurremment deux procédés électrolytiques distincts.

SULFATE MANGANEUX.

Electrolyse avec électrodes en platine.

Les trois réactions possibles sont :

1. $MnSO^4 + H^2O = H^2SO^4$ étendu $+ O + Mn$.

Séparation de MnO et SO^3	13c,5
Décomposition de MnO hydraté en Mn et O	47c,4
Chaleur totale absorbée	60c,9 (1)

(1) On remarquera que si la formation de l'acide sulfurique étendu produit de la chaleur, le chiffre 13c,5 en tient compte, puisque c'est la chaleur dégagée par la formation de $MnSO^4$ *dans l'état dissous* au moyen de l'*acide sulfurique dissous.*

Digitized by Google

2. $MnSO_4 + H^2O = H^2SO^4$ étendu $+ MnO + O + H^2$.

Séparation de MnO et SO^3	$13^c,5$
Décomposition de l'eau en H_2 et O	$34^c,5$
Chaleur totale absorbée	$48^c,0$

3. $MnSO^4 + H^2O = MnSO^4 + O + H^2$.

Chaleur absorbée par la décomposition de l'eau $34^c,5$.

Si l'on opère avec deux éléments zinc-platine, équivalents à 38^c, on constate une précipitation de bioxyde de manganèse au pôle positif et un dégagement d'hydrogène au pôle négatif. La réaction qui se passe dans ce cas, et qui diffère de celle du sulfate ferreux, est la suivante :

$MnSO^4 + 2H^2O$ + courant donnent :

à l'anode	à la cathode	
H^2SO^4 étendu $+ MnO^2$	H	
Séparation de MnO et SO^3		$13^c,5$
Décomposition de l'eau en H^2 et O		$34^c,5$
	Chaleur absorbée	$48^c,0$
Chaleur dégagée (MnO en MnO^2)		$10^c,7$

La chaleur résultante absorbée dans ce cas n'est que $48,0 - 10,7 = 37^c,3$.

On voit bien par là que la force électromotrice qui détermine la limite du phénomène dépend de la somme minima des énergies, qui est une donnée purement mécanique, et non de la constitution symbolique du composé salin (Berthelot).

En augmentant la force électromotrice, arrive la réaction normale : oxygène visible et manganèse précipité à l'électrode négative. Elle se produit avec [1 Daniell + 2 zinc-platine] équivalents à $62^c,5$, alors que la théorie indique $60^c,9$.

On observe encore, comme dans l'électrolyse du sulfate ferreux, que la réaction due à la force électromotrice minima persiste en même temps que l'autre.

Ces calculs électrolytiques se rapportent à des liqueurs

Digitized by Google

diluées. Dans les solutions salines saturées, les effets dus à la séparation d'une trace d'acide et de base ne peuvent être calculés rigoureusement, à cause des changements de concentration et des réactions secondaires. Les principes du calcul sont les mêmes sans doute, mais les données manquent jusqu'ici.

Donnons encore, à l'appui des déductions de M. Berthelot, le fait suivant expérimenté par M. Badia :

Pour électrolyser le sulfate de cuivre avec deux électrodes de platine, il faut employer une force électromotrice d'environ 2 volts, en produisant du gaz oxygène qui se dégage à l'anode, tandis qu'il ne faut qu'une différence de potentiels égale à 1 volt pour avoir du cuivre du mélange :

Sulfate de cuivre + Sulfate de fer + Acide sulfurique,

et dans ces conditions il n'y a plus dégagement de l'oxygène, qui est entièrement employé à peroxyder le sulfate ferreux.

La chaleur restituée par cette peroxydation vient en déduction de la chaleur totale nécessaire dans le cas où l'oxygène se dégage à l'état libre, ce qui diminue la force électromotrice minima dans ces nouvelles conditions.

33. Variation de la force électromotrice minima avec la température. La force électromotrice d'un élément voltaïque et, par réciproque, celle qui est nécessaire pour décomposer un électrolyte donné, varient avec la température. M. Gore a fait de nombreuses expériences pour chercher une relation entre les actions voltaïques et thermoélectriques qui se produisent entre les métaux et les électrolytes.

L'appareil dont il s'est servi pour mesurer le pouvoir thermoélectrique d'un couple métal-liquide, se compose de deux vases en verre réunis inférieurement par un tube en caoutchouc muni d'une pince et formant ainsi un syphon.

La pince étant serrée, l'un des compartiments était rempli du liquide à essayer à une température de 15°6 et l'autre compartiment du même liquide à 71°6 ; puis deux lames du métal,

Digitized by Google

que l'on réunissait à un galvanomètre, étaient plongées dans les deux vases et l'on ouvrait la pince pour permettre le contact des liquides.

M. Gore, en changeant le liquide et le métal, a pu dresser des séries thermoélectriques ; puis il s'est proposé de vérifier si la variation de force électromotrice produite dans un couple par l'accroissement de température peut s'expliquer par les forces électromotrices résultant de la même variation de température, les deux métaux étant examinés séparément dans le même liquide. A cet effet, il a étudié les forces électromotrices de certains couples pris à la température de 15°6 et celles des mêmes couples à la température de 71°1. Voici un des nombreux résultats qu'il a obtenus :

Un élément voltaïque formé d'une lame d'étain et d'une lame de platine plongées dans l'acide sulfurique dilué donne les forces électromotrices suivantes :

à 15°6	à 71°1	Différence
0,4866	0,8051	0,3185

D'autre part, un couple thermoélectrique formé de deux lames d'étain plongeant, l'une dans une branche du syphon décrit plus haut et contenant la dissolution d'acide sulfurique à 15°6, l'autre dans la seconde branche du syphon contenant la même solution maintenue à 71°6, donne une différence de potentiels de 0,2912. Un couple thermoélectrique en tout semblable au précédent, mais dans lequel les lames d'étain sont remplacées par des lames de platine, a donné une force électromotrice de 0,0216.

Ces deux courants avaient le même sens, de sorte que la somme des deux forces électromotrices des couples thermoélectriques était 0,3128.

D'après cette expérience spéciale, vu le faible écart des deux chiffres 0,3128 et 0,3185, l'accroissement de la force électromotrice d'un élément voltaïque du chef de la température semblerait être égal à l'effet thermoélectrique sur les deux

Digitized by Google

électrodes, mais tous les essais sont loin de présenter la même concordance et M. Gore conclut au contraire que « la variation » de force électromotrice produite dans un couple voltaïque » par une augmentation de température n'est pas égale à la » somme des forces électromotrices obtenues en chauffant » séparément chacun des métaux composant le couple. »

34. Données thermiques. On connaît, par les essais de Berthelot, Thomsen et autres expérimentateurs, les chaleurs de formation d'un grand nombre de combinaisons. Si l'on a affaire à un sel dont la chaleur de formation n'a pas été mesurée, on peut en calculer la valeur approximative ainsi qu'on va le voir.

35. Relations numériques entre les données thermiques (Tommasi). Rappelons deux lois de la thermochimie :

1. *Lorsqu'un métal se substitue à un autre dans une solution saline, le nombre de calories dégagées est, pour ce métal, toujours le même quelle que soit la nature du radical acide qui fait partie du sel. C'est la constante thermique du métal considéré.*

2. *Si un corps se substitue à un autre dans une combinaison, la chaleur dégagée par la substitution est la différence entre la chaleur dégagée par la formation directe de la nouvelle combinaison et la chaleur dégagée par la formation directe de la combinaison primitive.*

Ainsi, le zinc, en se substituant au cuivre dans tous les sels cuivriques solubles, dégage toujours $50^c,6$ par gramme-molécule (0=16) et le nombre de calories dégagées par la substitution du zinc au cuivre dans le sulfate cuivrique, par exemple, est la différence des chaleurs de formation du sulfate de zinc et du sulfate de cuivre.

Il suffit donc de connaître les chaleurs de formation de tous les sels de potassium, par exemple, et la constante thermique des autres métaux par rapport au potassium pour trouver la

Digitized by Google

chaleur de formation de n'importe quel sel d'un métal quelconque.

36. Loi des constantes thermiques. Si

X est la chaleur de formation à calculer d'un sel donné d'un métal M, par gramme-molécule,

C la chaleur de formation du sel correspondant de potassium,

θ la constante thermique du métal M par rapport au potassium :

$$C - X = \theta \text{ ou } X = C - \theta$$

La chaleur de formation d'un sel donné d'un métal M *est la différence entre la chaleur de formation du sel de potassium correspondant et la constante thermique du métal* M *par rapport au potassium.*

La 12e partie contient un tableau donnant les constantes thermiques des métaux par rapport au potassium et un autre donnant la chaleur de formation de tous les sels de potassium dissous.

Pour trouver la chaleur de formation du chlorure de nickel, par exemple, on fait dans la formule $C = 100,8$ (chaleur de formation de KCl) et $\theta = 54,0$ (constante thermique du nickel par rapport au potassium).

On en tire $X = 100,8 - 54,0 = 56^c,8$

C'est la chaleur de formation du chlorure de nickel dissous.

La loi des constantes thermiques offre, surtout pour les sels solubles à acide faible (sulfhydrique, cyanhydrique, carbonique, picrique, phénique, etc.), des écarts parfois considérables. Il faut les attribuer à la dissociation qu'éprouvent tous les sels, mais surtout les sels à acide faible, en se dissolvant dans l'eau.

Il n'en reste pas moins vrai qu'il est prudent, pour éviter des mécomptes, de se servir autant que possible des chiffres obtenus expérimentalement et de n'employer les autres qu'avec réserve.

Digitized by Google

LOI RELATIVE AU TRAVAIL CONSOMMÉ DANS L'ÉLECTROLYSE SIMPLE, ABSTRACTION FAITE DE TOUT PHÉNOMÈNE SECONDAIRE.

37 Facteurs du travail total. Le travail dépensé dans un circuit comprenant un électrolyte peut se décomposer en trois facteurs : l'un mesure la somme d'énergie dépensée par le courant pour opérer la décomposition de l'électrolyte ; le deuxième celle qui est employée à vaincre les résistances du circuit total (générateur, conducteurs et bains); le troisième, celle qui est consommée par le transport des éléments de l'électrolyte à travers le liquide et par leur frottement contre les molécules de ce dernier.

38. Travail chimique. Le premier facteur nous est fourni par la thermochimie. Il représente un travail chimique égal à celui qui serait généré par la combinaison inverse des éléments séparés. Désignons-le par $T^{chim.}$.

Ce facteur est absolument fixe. Quoi qu'on fasse, il faudra toujours une somme d'énergie représentée par $34^c,5$ pour décomposer 9 grammes d'eau, s'il ne se produit au cours de l'électrolyse aucune absorption ni aucune diminution d'énergie secondaire.

39. Travail calorifique. Le deuxième facteur est un travail calorifique. L'énergie dépensée pour vaincre les résistances de toutes sortes interposées dans le circuit se retrouve intégralement sous forme de chaleur répartie entre les différentes parties de ce circuit total, proportionnellement à leur résistance propre. Désignons-le par $T^{cal.}$.

40. Travail mécanique. Le troisième facteur est d'importance secondaire. On connait l'expérience par laquelle on constate une différence d'intensité selon que le courant traverse de haut en bas ou de bas en haut un tube vertical contenant un électrolyte. La différence d'intensité ainsi constatée est due à la pesanteur et non au frottement, qui est le

Digitized by Google

même dans les deux cas. Dans l'électrolyse ordinaire, le métal est transporté horizontalement à travers le liquide, ce qui exige bien moins de force que le transport vertical de bas en haut.

Désignons par $T^{méc.}$ ce troisième facteur :

41. Formule du travail total. On peut donc écrire

$$T^{total} = T^{chim.} + T^{cal.} + T^{méc.}$$

Mais les facteurs $T^{chim.}$ et $T^{cal.}$ peuvent se mettre sous une forme plus concrète :

Dans un circuit électrochimique en activité dont R est la résistance totale en ohms, si I est l'intensité du courant en ampères, ε la force électromotrice inverse développée par la décomposition en volts, nous pouvons appliquer d'une part la formule bien connue de l'énergie et écrire :

$$T^{chim.} = \varepsilon I \text{ watts} = \frac{\varepsilon I}{g} \text{ kilogrammètres par seconde;}$$

d'autre part la formule de Joule et écrire :

$$T^{cal.} = I^2R \text{ watts} = \frac{I^2R}{g} \text{ kilogrammètres par seconde.}$$

Quant au facteur $T^{méc.}$, il serait à déterminer dans chaque cas si l'on voulait arriver à une grande exactitude. Cette détermination est difficile. Heureusement il n'a qu'une valeur faible et l'on peut le négliger sans commettre une erreur notable.

La dépense d'énergie due au transport des molécules de l'anode à la cathode pourrait, suivant Lossier, s'exprimer par la formule :

$$T = \sqrt{I\rho}$$

dans laquelle I est l'intensité du courant et ρ la résistance de la tranche liquide limitée par les deux électrodes.

Si nous négligeons l'énergie de transport, le travail total consommé en une seconde aura pour expression :

$$T^{total} = (\varepsilon I + I^2R) \text{ watts-secondes} = \frac{\varepsilon I + I^2R}{g} \text{ kilogrammètres.}$$

C'est-à-dire que si l'on voulait réaliser un circuit électro-

Digitized by Google

chimique dans lequel la force électromotrice due à la réaction chimique à produire serait 2 volts, dont la résistance totale serait 3 ohms et si, dans ces conditions, on voulait donner au courant un régime de 10 ampères, on devrait s'attendre à ce que l'énergie consommée en une seconde fût, abstraction faite du transport et du frottement :

$$T = \frac{2 \times 10 + (10)^2 \times 3}{9,8} = 32^{\text{kgmèt.}},6.$$

C'est-à-dire un peu moins que le travail fourni dans le même temps par une machine de $\frac{1}{2}$ chev.-vap. de force.

N. B. Il va de soi que l'on n'obtient ainsi que la quantité d'énergie consommée dans le circuit lui-même et que, si le générateur est une machine électrodynamique, pour obtenir la force du moteur destiné à activer la magnéto ou la dynamo, il faudra tenir compte, ainsi que nous le ferons plus loin dans l'étude des applications :

1. Du rendement du générateur d'électricité.

2. De la force perdue dans les frottements et transmissions de mouvement du moteur à la machine génératrice.

Remarquons aussi que nous avons fait abstraction du travail absorbé par le transport des ions de l'anode à la cathode.

Enfin, dans le calcul de l'énergie de dissociation, nous avons supposé que l'électrolyse n'est compliquée d'aucun de ces phénomènes secondaires que l'on réunit sous le nom de polarisation et que nous allons étudier dans le chapitre suivant.

Digitized by Google

CHAPITRE IV.

De la polarisation.

42. Double interprétation du mot polarisation. La *polarisation* est rendue difficile à définir par les significations différentes que les électriciens attachent à ce mot.

Pour les uns, c'est la force absorbée par les réactions chimiques produites par le courant pendant l'électrolyse.

La résistance vaincue ainsi par le courant est due à plusieurs causes et se trouve composée de plusieurs facteurs. On peut, dans ce cas, considérer la polarisation comme une force électromotrice inverse ou force contre-électromotrice qui équilibre en partie la force électromotrice du courant. Envisagée ainsi, elle existe dans toute opération électrolytique, puisqu'elle mesure le travail total effectué et que, sans elle, il n'y a pas d'électrolysation. Certains facteurs, ceux qui ne correspondent pas à un travail utile, devront en être réduits le plus possible.

Pour d'autres, c'est la force absorbée en dehors du travail électrolytique proprement dit ou principal, par suite de différents phénomènes secondaires que l'on peut souvent diminuer d'intensité, parfois même supprimer entièrement.

Envisagée de cette manière, la polarisation doit être annihilée le plus possible, puisqu'elle a pour résultat la consommation en *pure perte* d'une partie de l'énergie fournie par le courant.

Un exemple fera mieux saisir encore les deux différentes acceptions du mot polarisation.

43. Phénomènes secondaires produisant une

Digitized by Google

absorption d'énergie dans les opérations électrolytiques. Considérons un couple voltamétrique *cuivre — sulfate de cuivre — cuivre.* Aussitôt que le bain sera traversé par une force électromotrice suffisante, le cuivre de l'anode sera transporté, à travers le liquide, sur la cathode où il se déposera en couche mince et, si le bain a été fait dans un état de concentration convenable, si les électrodes ont une surface suffisante et se trouvent suffisamment rapprochées pour éviter le plus possible l'excès de résistance du voltamètre dû à ces deux causes, on peut admettre qu'au début l'énergie consommée est celle qui es t strictement nécessaire pour transporter le cuivre métallique de l'anode à la cathode à travers le liquide. En admettant, en effet, que le sulfate dissous soit dissocié en cuivre qui se porte à la cathode et SO^4 qui se dirige vers l'anode, le métal de celle-ci trouve dans le radical SO^4, ou plutôt dans ses éléments stables SO^3 et O, de quoi se transformer en sulfate, en rendant à chaque instant à la solution le sulfate de cuivre qu'elle perd et en régénérant l'énergie qu'elle consomme de ce chef. Mais, après un certain temps, il pourra se faire que l'énergie consommée soit plus grande; *la partie dépensée en sus de celle qui résulte du transport* est due aux causes suivantes :

1. A la couche de métal déposée sur la cathode, couche qui, d'abord très mince et fort intimement unie au métal de la cathode, s'est épaissie en devenant moins homogène et moins adhérente et en opposant par conséquent au courant une résistance nuisible.

2. A une couche d'oxygène gazeux qui tapisse la surface de l'anode, oxygène produit soit par l'électrolysation du sulfate de cuivre lui-même, soit, si la force électromotrice est suffisante, par la dissociation des éléments de l'eau.

3. A une moindre concentration des couches liquides au contact de l'anode et de la cathode, provenant d'un retard facile à concevoir dans la restitution, par l'attaque de l'anode,

Digitized by Google

du cuivre à la solution soumise à l'électrolyse. La solution diminue de conductibilité à mesure qu'elle se dilue; de là encore une augmentation de la résistance totale du circuit que l'on peut atténuer en provoquant l'agitation ou la circulation du liquide.

4. Si le cuivre de l'anode est impur, à la formation par les groupements moléculaires de métaux différents, de véritables couples voltaïques produisant des courants secondaires dont l'effet est difficile à préciser, mais qui amènent une perturbation inévitable dans le régime du courant principal.

5. A la formation à la surface de la cathode d'un alliage du métal avec l'hydrogène, qui est positif par rapport au métal de l'anode et donne lieu à un courant secondaire de sens contraire à celui du courant principal et qui annihile une partie de ce dernier.

6. Dans le cas où les anodes sont en métal à oxyde difficilement soluble, comme l'argent, le plomb, le platine, l'oxygène libéré à l'anode peut déterminer à la surface de celle-ci la formation d'une couche d'oxyde qui accroîtra encore la résistance du circuit.

7. Enfin, d'une façon générale, la force électromotrice statique (c'est-à-dire la différence de potentiels dans un circuit non fermé) peut être modifiée par la nature des électrodes. Les métaux donnant lieu à ce phénomène jouiraient ainsi d'une propriété dont la cause est difficile à établir. Pour expérimenter dans ces conditions, M. Chaperon place dans un circuit de pile les deux électrodes plongeant dans le liquide; puis, par un coup de clef répété plusieurs fois, il les isole de la pile et les met en relation avec un condensateur de grande capacité (1 microfarad). Après quelques coups, le condensateur est chargé au potentiel des électrodes. Cette différence de potentiels, qui n'est que quelques centièmes de volt pour un système non polarisable, tel que des lames de zinc dans une solution de sulfate du même métal, monte jusqu'à une valeur

Digitized by Google

très rapprochée de la force électromotrice chargeuse pour un système polarisable. Cette polarisation augmenterait, d'après M. Chaperon, jusqu'à la décomposition de l'électrolyte.

44. Phénomènes secondaires causant une production d'énergie dans l'électrolyse. Mais dans le cours de l'électrolyse, il peut se produire des phénomènes secondaires qui soient au contraire des causes de *diminution* de la résistance voltamétrique. Parmi ces phénomènes nous citerons :

a) La combinaison de l'oxygène avec le métal de l'anode, combinaison dégageant une certaine somme d'énergie et qui peut donner lieu ensuite à la 6e cause d'absorption.

b) La combinaison de l'hydrogène libéré à la cathode avec le métal de celle-ci, ou plutôt l'occlusion de ce gaz dans les pores de la cathode, qui dégage encore une certaine somme de calories ou d'énergie, et peut donner lieu ensuite à la 5e cause d'absorption.

c) Et en général, toutes les réactions secondaires donnant lieu à une production de chaleur.

45. Les deux acceptions du mot polarisation. On peut résumer comme suit les deux façons d'entendre la polarisation :

Pour les praticiens, *c'est le travail résultant total; pour eux, un bain à polarisation est un bain qui est le siège d'une réaction chimique et par conséquent d'une force contre-électromotrice.*

La polarisation est, dans ce cas, mesurée par la force électromotrice inverse résultante.

Pour les savants, *en affectant du signe* (+) *les sept causes d'absorption, du signe* (—) *les trois causes de production d'énergie, et faisant la somme algébrique des dix facteurs dans une électrolyse donnée, on obtient la valeur de la polarisation dans le cas considéré.*

On comprendra combien il est difficile de mesurer chacun

Digitized by Google

de ces dix facteurs. Il est beaucoup plus simple, par une mesure unique, d'en évaluer la résultante. Cela suffit d'ailleurs au praticien. Toutefois on doit chercher à se rendre compte avec toute la précision possible de l'importance de chacun de ces phénomènes pris séparément. On peut arriver à des résultats plus ou moins satisfaisants en allant du simple au composé, c'est-à-dire en faisant des observations et des mesures sur les cas les plus faciles, puis en combinant les cas simples de façon à ne laisser chaque fois que le moins possible d'inconnues à déterminer. La voie synthétique serait ici fort précieuse.

M. Bouty indique une manière d'expérimenter qui faciliterait ce genre de recherches [§ 80].

On se figure aisément que la polarisation doit être fort variable, non-seulement d'une électrolyse à l'autre, mais même dans des opérations identiques, pour peu qu'elles présentent quelque différence dans la composition ou la température du bain, dans la composition, la texture, la surface, l'écartement des électrodes, dans la valeur de la force électromotrice etc.

La différence de signification attachée au mot polarisation est fort regrettable et il serait bien à désirer qu'on se mît d'accord pour n'en conserver qu'une. On éviterait ainsi bien des malentendus.

46. Sens du mot polarisation adopté dans cet ouvrage. Nous entendrons par polarisation ce mot pris dans la seconde acception, bien que les praticiens l'emploient souvent avec la première dans les expressions : *bain à polarisation* et *force électromotrice de polarisation*.

47. Moyen de réduire la polarisation à son minimum. Souvent un des éléments de la polarisation provient d'une véritable électrolyse marchant parallèlement à l'électrolyse principale. Il faut tâcher d'éviter ce travail secondaire inutile, ce que l'on peut obtenir parfois en abaissant la force électromotrice le plus possible. Il arrive que l'on peut

Digitized by Google

ainsi permettre à l'électrolyse principale de se produire tout en rendant impossible un travail électrolytique secondaire, parce que la somme d'énergie mise en jeu par le courant n'est pas suffisante.

En d'autres termes, on pourra éviter tout travail électrolytique secondaire exigeant une force électromotrice supérieure à celle demandée par la réaction principale, tandis que l'on se trouvera sans moyen de prévenir tout travail électrolytique secondaire ne réclamant qu'une force électromotrice égale ou inférieure à celle qui est nécessaire pour l'opération que l'on a en vue.

48. Valeur de la force électromotrice qui correspond à la marche la plus économique. *On voit par là qu'en tout cas, pour avoir la marche la plus économique possible sous ce rapport, il sera nécessaire de maintenir la force électromotrice à sa valeur minima strictement nécessaire.*

Ainsi, dans l'électrolyse du sulfate de cuivre pour en extraire le cuivre métallique, le nombre de calories nécessaire pour la précipitation du métal est $28^{c},2$ par équivalent, ce qui correspond à une force électromotrice de $\frac{28,2}{23} = 1^{volt}.22$ [§ 28] si l'on fait usage d'anodes insolubles.

L'électrolyse de l'eau exigeant $1^{volt.},5$ à peu près, on pourra l'éviter en maintenant la force électromotrice à une valeur minima de $1^{volt.},4$ ce qui ne sera obtenu toutefois qu'au prix des plus grands soins.

Digitized by Google

DEUXIÈME PARTIE

CONDITIONS ÉCONOMIQUES D'UNE INSTALLATION ÉLECTROMÉTALLURGIQUE.

CHAPITRE Ier.

Du rapport à établir entre la résistance intérieure du générateur et la résistance extérieure ou du circuit voltamétrique.

49. Débit et rendement des piles hydroélectriques. Rappelons :

1° Que la force électromotrice d'une pile hydroélectrique formée d'un ou de plusieurs éléments ne dépend que de la somme algébrique des quantités de chaleur absorbée et dégagée dans son sein par suite des réactions chimiques qui s'y produisent.

2° Que *le débit* (1) *d'un élément de pile est maximum quand la résistance extérieure* (R) *est égale à sa résistance intérieure* (r).

3° Que *son rendement électrique* (2) *est d'autant plus grand que la résistance extérieure est plus élevée.*

(1) Le débit d'un générateur d'électricité est la quantité de travail utilisable qu'il produit. C'est la différence entre le travail total engendré par l'appareil et le travail absorbé par sa résistance intérieure.

(2) Le rendement électrique ou le coefficient économique d'un générateur est le rapport du débit au travail total.

Digitized by Google

Dans le cas du débit maximum, c'est-à-dire pour $r = R$, il est

$$\frac{I^2R}{I^2(R+r)} = \frac{r}{2r} = 0{,}50$$

Le rendement maximum a lieu pour $R = \infty$; il est alors 1, mais le débit est nul.

Le rendement minimum a lieu pour $R = 0$. Le rendement et le débit sont nuls dans ce cas.

Dans la pratique, il faudra donner au circuit extérieur de la pile une résistance extérieure assez grande pour éviter le développement à l'intérieur de la chaleur provenant du courant et de certaines réactions chimiques qui attaquent l'électrode négative en pure perte.

Mais il faut éviter toutefois que le débit soit trop faible. Presque toutes les piles consomment autant de matières en circuit ouvert qu'en circuit fermé et alors le rendement pourrait devenir très faible, malgré la petite valeur du débit.

50. Débit et rendement des machines électrodynamiques. Ainsi que nous venons de le rappeler, le débit maximum d'une pile hydroélectrique est obtenu dans le cas où la résistance extérieure à la pile est égale à la résistance intérieure de celle-ci. Il n'en est pas de même pour une machine et il faudrait bien se garder d'assimiler sous ce rapport ces deux générateurs d'électricité.

La pile a un régime normal, une fois la meilleure composition des liquides excitateur et dépolarisant connue. On peut donner à l'induit de la machine une vitesse très différente et modifier ainsi à volonté son régime. La force électromotrice et l'intensité du courant augmentent avec le nombre de tours de l'anneau ; la vitesse maxima de celui-ci devra être telle que la machine puisse supporter cette vitesse sans danger d'altération (échauffement des coussinets, flexion de l'arbre, etc.) et que l'échauffement des fils de l'induit et de l'inducteur ne soit pas assez fort pour modifier la structure du métal ou brûler l'isolant.

Digitized by Google

Or, on peut protéger contre cet échauffement les fils induit et inducteur en augmentant la résistance du circuit extérieur; grâce à la diminution d'intensité qui en résulte, on réduit ainsi la quantité de chaleur développée dans la partie du circuit intérieure à la machine.

Pour que l'énergie débitée EI ne soit pas diminuée en même temps, l'anneau devra tourner à une vitesse plus grande. On ne devra pas atteindre le nombre de tours pour lequel la diminution d'intensité ne serait plus compensée par l'augmentation de la force électromotrice, auquel cas le nombre des watts débités par la machine diminuerait.

M. H. Fontaine, qui s'est livré à des expériences intéressantes sur cette question, a trouvé que jusqu'à la vitesse de 2000 tours, qu'il n'est guère prudent d'ailleurs de dépasser, la force électromotrice est sensiblement proportionnelle à la vitesse de rotation quand l'inducteur est un aimant ou un électro-aimant excité par un courant indépendant; mais que cette proportionnalité est moins exacte pour une machine à électros interposés dans le circuit.

Il a trouvé aussi :

1. Que pour une machine Gramme type normal ne pouvant supporter un courant supérieur à 25 ampères ni une vitesse supérieure à 1750 tours, le débit maximum (3325 watts) a lieu quand la résistance extérieure (R) est égale à 4,5 fois la résistance intérieure (r), avec un rendement de 0,75.

2. Que pour la machine Gramme à galvanoplastie type normal, pouvant supporter 154 ampères et une vitesse de 1750 tours, le maximum industriel du débit (2908 watts) est obtenu quand la résistance extérieure égale cinq fois la résistance intérieure; le rendement mécanique (1) correspondant est 0,764 et le rendement électrique 0,82 environ, tandis que

(1) Le rendement mécanique d'une machine est le rapport de son débit au travail initial dépensé pour la faire fonctionner.

Digitized by Google

le rendement mécanique maximum (0,778) correspond à une valeur de la résistance extérieure égale à six fois la résistance intérieure.

Comme on le voit, ces deux chiffres sont assez rapprochés pour pouvoir considérer le rendement mécanique maximum de la machine comme coïncidant avec son débit maximum.

Pour le dire en passant, c'est là une preuve de bonne construction.

51. Condition de meilleure allure d'une dynamo. *On obtiendra donc, pour une dynamo déterminée, l'allure la plus avantageuse, en donnant au circuit extérieur qu'elle alimente une résistance telle que la valeur du rapport* $\frac{R_{(\text{rés ext.})}}{r_{(\text{rés. int.})}}$ *s'approche autant que possible de celle pour laquelle la machine a été construite.*

Digitized by Google

CHAPITRE II.

De la disposition à donner à un circuit voltamétrique.

52. Expériences de Gramme. M. Gramme, dans un mémoire présenté à l'Académie des Sciences de Paris, le 11 Juin 1877, mémoire reproduit en partie seulement dans les *Compte-Rendus*, mais qui a paru in extenso dans la Revue industrielle du 9 Août 1877 (1), rend compte d'un grand nombre d'expériences qu'il a entreprises dans le but d'étudier cette question.

La galvanoplastie fut une des premières industries pour lesquelles on chercha à faire usage des machines dynamos et, pour se servir des bains en fonctionnement alors, bains qui se trouvaient tous montés en dérivation, on songea d'abord à construire des machines d'une très faible résistance intérieure, pouvant produire des courants intenses et à faible potentiel. Mais, soupçonnant les résultats auxquels il est arrivé, M. Gramme entreprit sur des voltamètres *cuivre — sulfate de cuivre — cuivre*, plusieurs séries d'expériences à la suite desquelles il put établir les faits suivants :

1. *Dans un circuit électrolytique où l'on maintient l'intensité constante, si l'on interpose des voltamètres placés tous en dérivation, le poids total du métal déposé est indépendant du nombre des voltamètres*, c'est-à-dire que si le nombre de voltamètres est 1, 2, 3, 4 etc., le poids de

(1) On trouvera aussi le détail de ces expériences dans l'ouvrage de Niaudet « Machines électriques à courants continus » et dans celui de M. H. Fontaine : « Electrolyse. »

Digitized by Google

métal déposé dans chacun d'eux sera respectivement, pour chaque expérience, 1, $^1/_2$, $^1/_3$, $^1/_4$ etc.

Ce résultat était évident à priori, puisqu'il n'est que la confirmation de la loi de Faraday.

2. *Dans un circuit électrolytique comprenant des voltamètres placés tous en tension, le poids de métal par heure et par kilogrammètre dépensé augmente avec le nombre de bains dans une proportion considérable.* Sur onze essais, faits avec un nombre de voltamètres variant de 1 à 11 et en augmentant la force électromotrice à mesure que le nombre de bains augmente, le poids de métal déposé a augmenté progressivement de $1^{gr},58$ à $23^{gr},54$ par heure et par kilogrammètre de travail total et de $2^{gr},16$ à $140^{gr},25$ par heure et par kilogrammètre de travail dépensé, déduction faite des pertes de travail du moteur (frottement etc.) et du travail absorbé par l'échauffement des bains.

C'est que dans les premiers essais, la machine, ne devant fournir qu'une force électromotrice faible (1 volt), on devait la faire tourner à petite vitesse; de plus, grâce au petit nombre de bains, la résistance extérieure n'était pas dans un rapport convenable avec la résistance intérieure de la machine, qui se trouvait ainsi dans les conditions les moins favorables. Dans les derniers essais au contraire, la force électromotrice du générateur, pour pouvoir vaincre la force contre-électromotrice d'un plus grand nombre de bains, devait atteindre successivement 5, 6, 7 et jusque 8 volts; la machine devait pour cela être amenée à sa vitesse de régime, beaucoup plus considérable que celle des premiers essais. De plus, grâce au grand nombre de bains, la résistance extérieure se trouvait être dans un rapport plus convenable avec la résistance intérieure de la machine. Celle-ci se trouvait ainsi dans les conditions les plus favorables.

Ces essais ne sont en somme que la confirmation de la conclusion énoncée au § 49.

Digitized by Google

3. *Dans un circuit électrolytique, si, tout en augmentant progressivement le nombre de bains mis en chaîne, on maintient l'intensité constante par un accroissement de la surface des électrodes, le poids de métal déposé dans un bain est sensiblement le même dans toutes les expériences.*

En effet, dans toutes les expériences, un bain se trouve traversé par un courant d'intensité constante. C'est encore une vérification de la loi de Faraday. Dans trois expériences faites dans les conditions indiquées sur 3, 5 et 7 bains en chaîne, le poids de métal a varié de $4^{gr},63$ à $10^{gr},61$ par kilogrammètre de travail total et par heure et de $15^{gr},00$ à $52^{gr}35$ par kilogrammètre de travail dépensé, déduction faite des pertes de travail du moteur et du travail absorbé par l'échauffement des bains.

Le poids total de métal déposé dans le circuit entier étant proportionnel au nombre de bains, on voit que, théoriquement, il est possible, par des dispositions convenables, d'augmenter presque indéfiniment le dépôt total en dépensant une quantité fixe de travail.

Toutefois cette déduction n'est pas rigoureuse pratiquement. Pour maintenir l'intensité constante, M. Gramme a dû en effet augmenter les sections des anodes dans une proportion plus grande que le nombre de bains mis en chaîne. Ceci peut s'expliquer par certaines exigences, telles que la nécessité de réunir les bains par des conducteurs de résistance fixe et dont les sections, pour respecter la proportionnalité, devraient être, pour deux bains donnés, proportionnelles aux nombres qui représentent les numéros de ces bains dans la chaîne.

53. Meilleure disposition des bains au point de vue du rendement. Des expériences de M. Gramme, dont les résultats pouvaient d'ailleurs être prévus, ainsi que nous l'avons fait remarquer, il faut surtout retenir :

1. *Que la disposition des bains en chaîne est bien plus économique que la disposition en dérivation.*

Digitized by Google

2. *Que l'on doit autant que possible faire usage d'anodes à grande surface.*

54. Considérations à faire pour fixer le nombre de bains de la chaîne et la surface des anodes. Dans un cas donné, deux choses seront à considérer :

1. La force électromotrice de la machine doit pouvoir vaincre la somme des forces contre-électromotrice de la chaîne.

2. Le capital immobilisé en bassins, anodes, cathodes, conducteurs, etc., ne doit pas être trop considérable. Il ne faut pas en effet que l'intérêt du capital immobilisé dans les matières en traitement, ajouté à l'intérêt et aux frais d'amortissement du matériel fixe et des constructions, puisse grever le prix de revient d'une somme supérieure à l'économie réalisée sur la consommation du travail moteur par l'emploi d'un matériel coûteux.

Digitized by Google

CHAPITRE III.

Du rapport à établir entre la force contre-électromotrice totale d'une chaîne voltamétrique et la force électromotrice du générateur.

55. Influence du moteur. Le rapport entre la force électromotrice inverse d'une chaîne électrolytique et la force électromotrice du générateur a une limite maxima égale à 1 qu'il est facile d'établir. Pour que l'électrolyse puisse avoir lieu, il faut en effet que la force électromotrice de la source soit un peu supérieure à la force contre-électromotrice résultante. Si nous appelons :

E la force électromotrice du générateur,

ε la force électromotrice inverse due à la réaction chimique dans le circuit voltamétrique,

l'électrolyse aura lieu pour toute valeur de E supérieure à ε ; mais le rapport $\frac{\varepsilon}{E}$ devra être fixé en conséquence des circonstances locales.

Si l'on dispose, pour actionner les dynamos, de forces hydrauliques naturelles abondantes, on n'aura pas à se préoccuper du rendement, puisque la force est dans ce cas à bon marché, mais on cherchera à s'approcher de l'allure pour laquelle le travail électrolytique est maximum, en utilisant ainsi la dynamo de la façon la plus favorable.

Si la force motrice est limitée et coûteuse, comme dans le cas où elle est fournie par des machines à vapeur, on pourra trouver avantage à obtenir un rendement favorable, surtout si le charbon est d'un prix élevé.

Digitized by Google

56. Condition du travail électrolytique maximum. Considérons un circuit comprenant une dynamo et un voltamètre. Si

E est la différence de potentiels aux bornes de la machine,

ε la force électromotrice de réaction,

r la résistance du circuit extérieur,

l'intensité du courant est :

$$I = \frac{E-\varepsilon}{r};$$

le travail électrolytique :

$$\varepsilon I = \varepsilon\frac{E-\varepsilon}{r} = \frac{\varepsilon E-\varepsilon^2}{r}.$$

Pour une valeur donnée de E et de r, la valeur de ε qui rend cette expression maximum est :

$$\varepsilon = \frac{E}{2}$$

C'est-à-dire que la *force électromotrice de réaction doit être la moitié de la différence de potentiels des bornes du générateur.*

Le rendement de la dynamo sera dans ce cas .

$$\frac{\varepsilon I \text{ (travail électrolytique)}}{EI \text{ (travail électrique)}} = 0{,}50.$$

Exemple. Si l'on dispose d'une machine construite pour donner, dans les meilleures conditions de marche, une intensité de 150 ampères et une différence de potentiels de 6 volts, dans un circuit d'une résistance extérieure de $0^{\text{ohm}},04$ (la résistance intérieure étant 0,008 et le rapport $\frac{R}{r}$ égal à 5), machine destinée à desservir des voltamètres dont la force électromotrice de réaction est $0^{\text{volt.}},7$; pour réaliser les conditions du travail électrolytique ou, si l'on veut, du travail utile maximum, les deux pôles extrêmes de la chaine devraient avoir une force contre-électromotrice de

$$\frac{6}{2} = 3^{\text{volts}}.$$

Digitized by Google

C'est-à-dire que la chaîne devrait comprendre

$$\frac{3}{0,7} = 4 \text{ bains environ}$$

Mais l'intensité sera réduite à

$$I = \frac{E-\varepsilon}{r} = \frac{6-2,8}{0,04} = 80 \text{ ampères},$$

si l'on veut maintenir à la résistance extérieure la valeur pour laquelle la machine donne sa meilleurs allure.

Si l'on voulait conserver au courant 150 ampères au cours de l'électrolyse, il faudrait naturellement, pour compenser la force contre-électromotrice qui travaille à diminuer l'intensité, diminuer la résistance des bains en chaîne, en calculant convenablement la surface des anodes.

Les quatre bains constituent une chaîne dont la force contre-électromotrice résultante est $0,7 \times 4 = 2^{\text{volts}},8$,

Si, dans la formule $I = \frac{E-\varepsilon}{r}$, on fait :

$$I = 150 ; \; E = 6 ; \; \varepsilon = 2,8 ; \; r = x,$$

la résistance de la chaîne, c'est-à-dire la résistance totale des quatre bains et des conducteurs, sera donnée par :

$$150 = \frac{6-2,8}{x}$$

D'où $x = 0^{\text{ohm}},021.$

Si nous négligeons la résistance des conducteurs, chaque bain devra présenter une résistance de

$$\frac{0,021}{4} = 0^{\text{ohm}},00525 \text{ (1)}.$$

Le circuit voltamétrique, au lieu de présenter une résistance ordinaire de $0^{\text{ohm}},04$ exigée pour que le rapport $\frac{R}{r}$ soit compatible avec l'allure la plus avantageuse, la présentera sous deux formes :

(1) Pour tenir compte de la résistance des conducteurs, il suffirait de la soustraire de $0^{\text{ohm}},021$ et de diviser la différence par 4 pour avoir la résistance de chaque bain.

Digitized by Google

Une résistance métallique de $0^{ohm},021$ et une force contre-électromotrice équivalente à une résistance métallique de $0^{ohm},019$.

Malheureusement, pour ne pas immobiliser un trop grand poids de métal, il n'est guère possible de réduire la résistance dans cette proportion et l'on est forcé la plupart du temps de se résigner à marcher avec un courant de plus faible intensité.

57. Condition du rendement maximum. *Le rendement est d'autant plus élevé que la valeur de la force contre-électromotrice se rapproche davantage de la différence de potentiels des bornes du générateur.*

Pour fixer les idées, reprenons la machine donnant dans la meilleure allure, 150 amp. et 6 volts avec une résistance extérieure de $0^{ohm},04$.

Si l'on interpose dans son circuit un ou plusieurs voltamètres dont la force électromotrice de réaction totale soit successivement 0, 1, 3, 5 et si l'on calcule dans chaque expérience la résistance de la chaîne voltamétrique pour que l'intensité reste toujours la même quelle que soit la force contre-électromotrice, on pourra facilement dresser le tableau suivant :

$$\text{Pour } \varepsilon = 0,\ I = \frac{6-0}{0,04} = 150,\ EI = 900,\ \varepsilon I = 0,\ \frac{\varepsilon I}{EI} = 0$$

$$\text{— } \varepsilon = 1,\ I = \frac{6-1}{0,033} = 150,\ EI = 900,\ \varepsilon I = 150,\ \frac{\varepsilon I}{EI} = \frac{1}{6}$$

$$\text{— } \varepsilon = 3,\ I = \frac{6-3}{0,02} = 150,\ EI = 900,\ \varepsilon I = 450,\ \frac{\varepsilon I}{EI} = \frac{3}{6}$$

$$\text{— } \varepsilon = 5,\ I = \frac{6-5}{0,0066} = 150,\ EI = 900,\ \varepsilon I = 750,\ \frac{\varepsilon I}{EI} = \frac{5}{6}$$

Mais nous ne nous sommes pas mis, pour calculer ces chiffres, dans les conditions de la pratique. Il serait trop onéreux d'augmenter dans une semblable proportion la surface des anodes et, comme nous l'avons déjà dit plus haut, il faut se résoudre à maintenir la résistance des bains à une valeur qui dépend du prix du métal, par exemple la conserver constante toutes autres choses égales.

Digitized by Google

Le tableau précédent devient dans ces conditions, en conservant à la résistance extérieure sa valeur 0,04 dans tous les cas :

$$\text{Pour } \varepsilon = 0,\ I = \frac{6-0}{0,04} = 150,\ EI = 900,\ \varepsilon I = 0,\ \frac{\varepsilon I}{EI} = 0$$

$$\text{— } \varepsilon = 1,\ I = \frac{6-1}{0,04} = 125,\ EI = 750,\ \varepsilon I = 125,\ \frac{\varepsilon I}{EI} = \frac{1}{6}$$

$$\text{— } \varepsilon = 3,\ I = \frac{6-3}{0,04} = 75,\ EI = 450,\ \varepsilon I = 225,\ \frac{\varepsilon I}{EI} = \frac{3}{6}$$

$$\text{— } \varepsilon = 5,\ I = \frac{6-5}{0,04} = 25,\ EI = 150,\ \varepsilon I = 125,\ \frac{\varepsilon I}{EI} = \frac{5}{6}$$

Ce tableau montre bien que le rendement est d'autant plus élevé que ε se rapproche de E, et que, comme nous l'avons démontré, le travail électrolytique maximum (225 dans ce cas particulier) a lieu pour $\varepsilon = \frac{E}{2}$, avec un rendement de $\frac{3}{6} = 0.50$.

58. Circonstances à considérer pour fixer l'allure la plus avantageuse de la dynamo. On peut donc résumer cette étude comme suit :

Quand la force motrice est à bon marché, on cherchera toujours à donner au rapport $\frac{\varepsilon}{E}$ *une valeur se rapprochant le plus possible de* $\frac{1}{2}$. *Le rendement (rapport du travail électrolytique au travail électrique) sera dans ce cas* 0,50 *seulement, mais on obtiendra de la dynamo le maximum de travail électrolytique qu'elle peut donner. Quand la force motrice coûte cher, on pourra trouver avantage à donner au rapport* $\frac{\varepsilon}{E}$ *une valeur intermédiaire entre* $\frac{1}{2}$ *et* $\frac{1}{1}$, *valeur qui dépendra surtout du coût plus ou moins élevé de la force motrice et de la valeur du métal des anodes. Le rendement sera dans ce cas plus élevé et l'on obviera plus facilement aux phénomènes de polarisation, mais on n'obtiendra de la dynamo qu'une partie du travail électrolytique qu'elle peut fournir.*

Il est rare toutefois que l'on n'ait pas avantage à mettre la dynamo dans les conditions du débit maximum avec rendement de 0,50.

Digitized by Google

CHAPITRE IV.

Engins et matériel d'une installation électrométallurgique.

On emploie en électrométallurgie des *moteurs*, des *générateurs*, des *conducteurs*, des *instruments de mesure*, des *bacs*, *bassins*, *cuves* ou *voltamètres* avec *électrodes*, des *tuyaux* et des *pompes* pour manipuler le liquide, des *creusets-voltamètres*, des *fours de réduction* et des *creusets de fusion*.

MOTEURS.

59. Moteurs à vapeur, turbines, roues hydrauliques. Les dynamos connues jusqu'ici doivent tourner à grande vitesse. On y arrive facilement avec les moteurs à vapeur. Quand la chute d'eau est très haute, l'emploi des turbines est tout indiqué et la transmission aux dynamos est facile. Si l'on dispose d'une chute basse et d'un grand volume d'eau, il faut recourir à l'emploi des roues hydrauliques et la vitesse convenable doit s'obtenir par l'intermédiaire d'engrenages encombrants et sujets à des bris fréquents. L'invention de dynamos tournant à très faible vitesse rendrait pour ce cas spécial de grands services. On n'y est pas arrivé jusqu'ici.

GÉNÉRATEURS.

Les seuls producteurs d'électricité employés dans les installations d'une certaine importance sont les dynamos. Les magnétos et les piles sont réservées pour les petits ateliers, spécialement pour la galvanoplastie. Nous n'avons rien de

Digitized by Google

particulier à en dire ici : il suffit de se conformer aux règles indiquées [§§ 50 et 51].

Les machines sont plus économiques que les piles. D'après M. H. Bouilhet, 1 kilogramme d'argent déposé à l'usine Christofle et Cie coûtait avec la pile, 3fr.,87 de frais de courant galvanique. Avec la machine Gramme, ce chiffre serait réduit à 0fr.,94 en comptant la force motrice, l'intérêt du capital et l'amortissement du matériel.

60. Conditions que doivent remplir les dynamos. Les dynamos doivent le plus possible satisfaire aux conditions suivantes :

1. *Etre puissantes.* La surveillance en est plus facile, les réparations (telles que le remplacement des balais) moins coûteuses et, par là-même qu'on peut mieux les surveiller et les entretenir en bon état, le rendement meilleur.

Les machines puissantes sont souvent à potentiel élevé, mais en augmentant le nombre de bains, on peut réduire la différence de potentiels à une valeur aussi petite que l'on veut dans chaque voltamètre.

On obtient les machines à grande intensité en formant l'inducteur et l'induit d'un conducteur à grande section ; la résistance intérieure devient en même temps très faible.

La machine Gramme, type normal à galvanoplastie, a une résistance intérieure de 0ohm,024, donne un courant de 17volts,44 et 101amp.,64 pour une résistance extérieure de 0ohm,1715 ; le rapport $\frac{R}{r}$ étant ainsi égal à 7,16.

L'enroulement Hefner von Alteneck se prête particulièrement bien à la construction des machines à très grande intensité. L'induit ne porte alors qu'une seule série de lames et l'inducteur ne comprend non plus qu'une seule couche de bandes de cuivre en spirale.

En donnant à ces barres de cuivre la section énorme de 13 cent. carrés, la maison Siemens est arrivée à construire une

Digitized by Google

machine dont la résistance int. est $0^{ohm},00075$ seulement et qui débite 810 à 1000 ampères avec une force électromotrice de 3 à 6 volts sur une résistance ext. de $0^{ohm},0055$; le rapport $\frac{R}{r}$, étant ainsi 7 environ.

La « *Norddeutsche Affinerie* » de Hambourg possède deux machines Gramme du type n° 1 qui, couplées en tension, débitent, à 1500 tours, 300 ampères avec une force électromotrice de 27 volts, sur une résistance ext. de $0^{ohm},1$. Une autre machine du même constructeur y est employée, dont la résistance int. est $0^{ohm},0001$ et qui, à 500 tours, débite 3000 ampères, avec une force électromotrice de 4 volts.

La » *Cowles Electric Smelting and Aluminum C°* » se sert à sa fonderie de Lockport de deux dynamos Brush débitant chacune 3000 ampères sous une chute de potentiel de 50 volts.

Le « *Syndicat anglais Cowles* » (à Milton) se sert de dynamos Crompton débitant 5000 ampères sur 60 volts.

L' « *Aluminium Industrie Actien Gesellschaft* » (à Neuhausen) a une dynamo débitant 7000 à 12000 ampères et 16 à 30 volts. [Voir 8e partie, la description des traitements mis en œuvre dans ces différentes usines].

2. *Etre à potentiel fixe.* Les variations de potentiel pourraient amener dans les voltamètres des réactions nouvelles ou rendre impossible la réaction principale.

Les machines à enroulement *compound* réalisent bien cette condition.

3. *Ne pas être sujettes à des changements de polarité des électros.* L'inversion peut se produire quand on met les électros en tension dans le circuit principal. Le placement des électros en dérivation ne remédie qu'en partie à cet inconvénient.

Quand une machine dynamo desservant un bain en marche vient à s'arrêter ou même à se ralentir considérablement pour une cause quelconque, le courant secondaire qui se produit

Digitized by Google

par suite de la polarisation des électrodes du bain vient traverser le fil inducteur et renverser ainsi la polarité des électros. Ce phénomène se produira toujours à l'arrêt, même en cas de ralentissement si le courant secondaire a un potentiel supérieur à celui du courant que la machine continue à fournir. Si l'on n'a pas eu la précaution de briser le circuit avant le ralentissement ou l'arrêt, la dynamo fournira, lors de la remise en marche, un courant de sens opposé à celui qu'elle donnait avant son changement d'allure et le phénomène électrochimique lui-même sera renversé; c'est-à-dire que dans le cas de l'argenture par exemple, les objets argentés d'abord seront désargentés lors de la remise en train.

Ces changements d'allure de la machine ne peuvent pas toujours être prévus.

61. Moyens d'éviter l'inversion de polarité des électros. On peut obvier à cet inconvénient :

1. En excitant les électros par une machine spéciale.

2. En faisant usage d'un *brise-courant*, interrupteur automatique interposé dans le circuit des électros et composé d'un électro-aimant agissant sur une armature en fer doux à contrepoids ou munie d'un ressort antagoniste. Les choses sont disposées pour que l'armature, maintenue contre l'électro pendant la marche, établisse un contact qui ferme le circuit des électros inducteurs. Si, par suite d'un ralentissement notable ou d'un arrêt, le courant diminue d'intensité, l'électro en question perd de sa force attractive, le ressort antagoniste ou le contre-poids peut agir, le contact est rompu et le circuit brisé. Chacun peut se construire cet appareil. Il présente l'inconvénient d'exiger une surveillance continuelle. A la mise en train ou après un ralentissement notable, il faut en effet rétablir le contact à la main.

62. Brise-courant. M. Weston a imaginé deux dispositions qui agissent tout-à-fait automatiquement, à l'arrêt et au ralentissement comme à la remise en marche et à l'accélé-

Digitized by Google

ration de la vitesse. Elles reposent sur le même principe, mais la meilleure nous paraît être celle-ci :

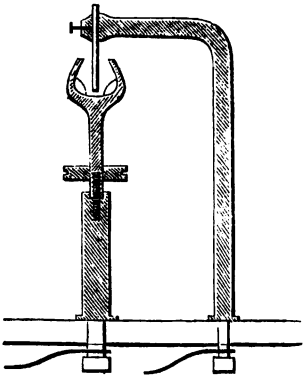


Fig. 1.

Deux supports métalliques (fig. 1) sont réunis aux vis d'où partent les fils conducteurs extérieurs. Sur le support de gauche se trouve une capsule que la machine fait tourner autour de son axe au moyen d'une cordelette et d'une poulie. Cette capsule est divisée par des cloisons en quatre compartiments communiquant entre eux et remplie de mercure jusqu'à une certaine hauteur.

Quand la machine tourne avec une vitesse convenable, le mercure est lancé par la force centrifuge contre les bords de la capsule et n'a aucun contact avec la tige portée par le support de droite. Si la vitesse descend au-dessous d'une certaine limite, le mercure occupe le fond de la capsule et vient baigner l'extrémité de la tige. Le courant secondaire venant du bain électrochimique se partagera donc entre les électros et le conducteur formé par les deux supports, la tige et le mercure.

Les électros présentent une résistance assez grande pour que la fraction de courant reçue par eux ait une action insignifiante.

63. Conditions essentielles du courant dans les procédés de fusion et de traitement mixte. Pour les procédés de fusion et de traitement mixte, la principale condition pour la dynamo est la puissance ; les deux autres sont de moindre importance, mais l'intensité du courant doit être maintenue constante par un réglage à la main ou automatique, comme on le verra plus loin.

Digitized by Google

CONDUCTEURS.

64. Métal et section des conducteurs. Les conducteurs qui relient les dynamos aux bains et les bains entre eux doivent être en cuivre assez pur et présenter une assez grande section pour réduire le plus possible leur résistance. Toutefois, on est forcé de se limiter à cause du prix élevé de ce métal. Des fils de $0^m,01$ de diamètre paraissent être une bonne moyenne.

Pour les procédés mixtes de réduction, comme on ne place qu'un four dans le circuit, le développement des conducteurs est réduit à son minimum et on leur donne $0^m,05$ de diamètre environ, barres ou cordes. En règle générale on doit d'ailleurs le plus possible proportionner la section du conducteur à l'intensité du courant qui le traverse.

INSTRUMENTS DE MESURE.

Pour les courants à grande intensité, qui se comptent par milliers d'ampères, on construit des appareils de mesure peu sensibles et peu exacts, mais particulièrement simples et robustes ; ils conviennent aux exploitations industrielles.

65. Ampèremètres et voltmètres. A la fonderie de Lockport [voir 8e partie], chaque dynamo fournit un courant de 3000 ampères ; l'ampèremètre a la forme simple suivante :

Le conducteur (de $0^m,06$ de diamètre) se divise sur une faible partie de sa longueur en un certain nombre de conducteurs plus petits, isolés, qui se courbent pour envelopper à peu près complètement un tube de cuivre fendu. Un noyau de fer doux, suspendu à un ressort antagoniste, agit sur une aiguille indicatrice qui marque l'intensité sur un cadran gradué.

Le voltmètre est construit de la même façon.

Digitized by Google

BACS, CUVES, VOLTAMÈTRES OU BASSINS D'ÉLECTROLYSE.

66. Bacs en verre, en grès, en bois. Dans les petits ateliers, on se sert de vases en verre ou en grès. Dans les ateliers plus importants, les bacs sont en bois protégé intérieurement par un doublage en gutta-percha ou en plomb.

67. Revêtement des bacs. On signale comme revêtement pour remplacer avantageusement le plomb, un chiste vert pouvant être scié à $0^m,003$ d'épaisseur, inattaquable par tous les acides et qui est exploité par la » *Société anonyme des marbres de la Roya* » ayant son siège à Nice.

TUYAUX ET POMPES.

68. Nécessité d'une bonne circulation du liquide. Dans l'électrolyse par voie humide, une bonne circulation des électrolytes est une des conditions les plus importantes pour avoir une marche régulière. Le liquide en repos tend continuellement à se sursaturer vers le fond et à s'appauvrir dans les régions supérieures des voltamètres. La différence de saturation se fait sentir même en largeur, c'est-à-dire que la région qui regarde la surface de la cathode s'appauvrit.

La circulation est d'ailleurs nécessaire dans la plupart des cas pour avoir une marche continue.

69. Moyens d'obtenir une bonne circulation. Les bassins, pour une bonne circulation, doivent être disposés en cascade. Le liquide, placé dans un réservoir supérieur, est introduit dans le bassin n° 1 par le dessus et le plus possible sur toute sa longueur, puis il est amené par un syphon du fond du bassin n° 1 au-dessus du bassin n° 2 et ainsi de suite. On peut, avec cette disposition, se dispenser pour ainsi dire de toute surveillance. Les bacs sont en effet toujours remplis, du

Digitized by Google

moment que le bassin supérieur contient la quantité de liquide nécessaire et l'on est certain que le niveau ne s'y élèvera pas. Les bandelettes de raccord des anodes aux conducteurs sont ainsi protégées contre l'attaque par le liquide. C'est le seul moyen d'arriver au maximum de sécurité.

Cette disposition, qui est une des meilleures, est adoptée aux ateliers de Sestri Levante. Elle est représentée par la planche qui termine l'ouvrage. On la trouvera décrite plus loin [8e partie].

On a aussi proposé de faire circuler le liquide des bassins, en réunissant tous ceux-ci par des syphons dont les branches verticales plongeant dans le liquide sont percées de trous et en faisant communiquer le bassin de tête avec un réservoir fermé, contenant la solution fraiche et mis en rapport avec une pompe de compression à air.

La circulation exige des conduites et des appareils élévateurs. Pour les tuyaux, le plomb est tout indiqué. Pour les pompes, on peut se servir de caoutchouc durci qui malheureusement coûte cher. On évitera en tous cas les pompes à piston et clapets qui peuvent s'arrêter subitement. A Sestri Levante, on se sert de pompes centrifuges revêtues intérieurement de métal blanc (plomb et antimoine) qui paraissent bien résister; on y emploie aussi des pompes à air. Le rendement des pompes centrifuges peut baisser notablement, mais elles ne s'arrêtent jamais subitement comme cela arrive trop souvent avec les pompes à piston.

On conseille aussi l'emploi de vis d'Archimède formées tout simplement de tuyaux roulés en spirale, ou de monte-charges avec récipient en plomb.

Un autre moyen de maintenir le bain homogène consiste à agiter le liquide, comme l'a proposé M. Hopkinson, par une injection d'air comprimé au travers de tuyaux perforés disposés au fond de la cuve ou, comme le proposent Mess. Siemens et Halske, par des arbres rotatifs à palettes et un jet de vapeur [8e part. chap. 1].

Digitized by Google

L'air comprimé ne pourrait s'employer que dans des cas particuliers, à cause de ses propriétés oxydantes.

CREUSETS ET FOURS.

70. Creusets de fusion et fours de réduction. Les *creusets de fusion* et les *fours de réduction* doivent être en matériaux très réfractaires et difficilement attaquables par les charges.

Un revêtement en charbon de bois ou en graphite, brasquant un creuset en briques réfractaires, est ce qu'il y a de mieux. On a parfois recours au principe du *soufflet magnétique* pour concentrer la chaleur dans une zône déterminée [voir 10e partie].

71. Creusets-voltamètres. Les *creusets-voltamètres* sont plus délicats encore à construire. On trouve difficilement un revêtement assez réfractaire pour l'électrolyse des sels fondus. Le graphite lui-même résiste difficilement ; il aurait d'ailleurs, dans beaucoup de cas, l'inconvénient de carburer le métal électrolysé. Par un artifice ingénieux, on peut employer des creusets en fonte qui résistent d'une façon très satisfaisante, grâce à un mince revêtement métallique fourni d'une façon continue par l'électrolyse elle-même [voir 8e partie, le procédé par fusion ignée de M. Minet].

ÉLECTRODES.

72. Anodes. Dans le cas où l'anode est à décomposer, on la coule naturellement avec la matière à traiter. Dans les autres cas, elle est en charbon de cornue aggloméré par les moyens qui servent à l'obtention des charbons à lumière.

L'anode en graphite n'est pas altérée par un liquide dont l'électrolyse ne dégage pas d'oxygène. L'acide fluorhydrique anhydre fait exception.

Digitized by Google

S'il y a dégagement d'oxygène à l'anode, le graphite se désagrège en donnant de l'acide graphitique, des traces d'acides organiques et en dégageant de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique.

Dans les liqueurs alcalines, on obtient la série des acides melliques et dans les solutions fluorhydriques, phosphoriques, antimoniques acides, l'acide graphitique et ses produits fluorés, phosphorés, antimoniés.

73. Cathodes. Dans les traitements galvanoplastiques, la cathode est la pièce à recouvrir.

Dans les autres procédés, on la fait avec le même métal que le métal contenu dans le bain, ou en charbon de cornue.

Le charbon, toujours poreux malgré la haute pression à laquelle on le soumet, résiste mieux dans les sels fondus que dans les solutions aqueuses, où il se désagrège.

Pour les procédés employés en chimie industrielle. blanchiment etc., on emploie un métal inattaquable.

Le platine est supérieur à l'or parce qu'il n'est pas attaqué par le chlore à basse température.

On a aussi essayé des métaux platinés, mais la couche de platine se détache rapidement.

Le plaqué de platine serait bon, mais n'est pas fabriqué industriellement jusqu'ici.

Des essais, dont les résultats sont encore inconnus, ont été faits sur des électrodes en cuivre recouvert de peroxyde de plomb par électrolyse d'une solution de litharge dans la potasse.

Les électrodes sont généralement formées de plaques. Parfois le voltamètre lui-même, revêtu intérieurement en conséquence, forme l'anode.

74. Séparation des électrodes. Dans certains cas, on divise à l'aide d'un diaphragme poreux, chaque cuve électrolytique en deux compartiments contenant, l'un l'anode, l'autre la cathode. Cette cloison empêche la diffusion, dans le

Digitized by Google

bain tout entier, du liquide réduit au voisinage de la cathode, permet d'admettre le liquide nouveau dans le compartiment de l'anode et de soutirer le liquide réduit du compartiment de la cathode. C'est le cas dans l'électrolyse des solutions sulfuriques de cuivre et de fer qui doivent être soustraites à l'action du courant quand le sulfate ferrique est réduit en sulfate ferreux.

Dans d'autres cas, cette pratique permet de soustraire au contact d'un gaz corrosif qui se dégage à l'anode, le métal léger qui se précipite sur la cathode et monte à la surface du bain. C'est le cas notamment pour certains procédés d'électrolyse par voie ignée des fluorures alcalino-terreux.

Digitized by Google

TROISIÈME PARTIE

TRAVAIL ÉLECTROLYTIQUE — CALCUL — MESURE APPLICATIONS

CHAPITRE Ier.

Calcul du travail à dépenser dans une électrolyse donnée.

75. Donnée du problème. Le problème se pose sous la forme suivante :

Quelle est la force capable de libérer par jour un poids P *d'un métal donné, en électrolysant un sel donné ?*

Reprenons la formule du travail établie [§ 41].

$$T \text{ total} = (\varepsilon I + I^2 R)_{\text{watts-sec.}} = \frac{\varepsilon I + I^2 R}{g}_{\text{kgmèt.}}$$

Si nous appelons :

d la force électromotrice de dissociation ;

p_1 p_2 p_3 p_4 p_5 p_6 p_7 les forces électromotrices dues aux 7 facteurs de la polarisation qui produisent une consommation d'énergie ;

p_a p_b p_c, les forces électromotrices dues aux 3 facteurs de la polarisation qui produisent un dégagement d'énergie,

le terme εI pourra se mettre sous la forme plus développée :

$$\varepsilon I = (d + p_1 + p_2 + p_3 + p_4 + p_5 + p_6 + p_7 - p_a - p_b - p_c)\, I.$$

Malheureusement, on manque jusqu'ici de données suffisamment précises pour déterminer d'avance et isolément chacun

Digitized by Google

des facteurs p_1 p_2 etc. On ne possédera pas à cet égard des renseignements assez précis aussi longtemps que les physiciens ne se seront pas livrés à une série de recherches méthodiques, dans lesquelles on s'efforcerait d'isoler le plus possible les diverses causes de la polarisation et de mesurer directement leur influence ou, si l'isolement est impossible, de faire des expériences comparatives sur des opérations analogues sous certains rapports, mais présentant une différence bien caractérisée qu'il soit possible d'apprécier en éliminant les inconnues identiques. La connaissance de d, fourni par la thermochimie, permettra de faire les expériences avec des courants de force électromotrice quelconque. S'il y a électrolyse, la force contre-électromotrice de polarisation sera en grandeur et en signe la différence entre la force contre-électromotrice totale mesurée au cours de l'expérience et la valeur de d fournie par la thermochimie.

Jusqu'aujourd'hui, ces déterminations n'ont pas été faites et le praticien est forcé de mesurer en bloc la valeur de ε, *force électromotrice inverse résultante*, à laquelle il donne souvent, comme nous l'avons vu [§§ 45 et 46], le nom de *force électromotrice de polarisation*.

On doit donc laisser le terme εI sous sa forme simple dans le cas d'un bain unique. Dans le cas plus général de plusieurs bains en série, ε est la somme des forces contre-électromotrices ε_1, ε_2, ε_3, etc. des divers voltamètres. Ces différents termes ε_1, ε_2, etc. sont d'ailleurs égaux quand tout se passe régulièrement et, si nous appelons n le nombre de bains, le terme εI peut se mettre sous la forme générale $n\varepsilon$I.

Si r est la résistance du générateur,

r_1 celle des électrodes et des conducteurs qui les relient aux bornes du générateur,

r_2 celle de la colonne liquide opposée dans un voltamètre au passage du courant,

$$I^2R = I^2 (r + r_1 + nr_2).$$

Digitized by Google

76. Formule générale du travail.. La formule du travail total peut s'écrire :

$$T \text{ total} = [n\varepsilon I + I^2 (r + r_1 + nr_2)] \text{ watts-secondes}$$

$$= \frac{n\varepsilon I + I^2 (r + r_1 + nr_2)}{g} \text{ kgmètres,}$$

si ε, I, r r_1 r_2 sont comptés en volts, ampères et ohms.

Nous allons exposer les méthodes de détermination de ces différents facteurs du travail total.

77. Calcul de l'intensité (I). Il s'agit de précipiter par seconde :

$$\frac{P}{24 \times 3600} = p \text{ grammes de métal.}$$

Si a est son équivalent électrochimique, le nombre de coulombs nécessaire pour effectuer ce travail est :

$$\frac{p}{a} = I$$

I ampères est l'intensité cherchée.

78. Mesure de la résistance d'un bain (r_2). Quand on connait la résistance spécifique d'un électrolyte, on peut calculer aisément celle de la tranche liquide à interposer entre les deux électrodes, comme nous le verrons plus loin.

Malheureusement les tableaux donnant les résistances spécifiques sont loin d'être complets. En remarquant qu'un électrolyte donné peut se trouver placé dans des conditions très différentes de concentration et de température, qu'il est sujet pendant le cours de l'opération à des variations de composition parfois considérables, on comprendra que le nombre des cas qui peuvent se présenter est presque infini. La connaissance de la résistance exacte du bain aux différentes phases de l'électrolyse est d'ailleurs un des moyens les plus efficaces pour surveiller l'opération et s'assurer qu'elle se passe dans des conditions satisfaisantes. Il est donc nécessaire que le praticien puisse mesurer lui-même la résistance des bains qu'il emploie.

Digitized by Google

La mesure de la résistance d'un bain électrochimique est compliquée par la polarisation (1). Celle-ci fait, en effet, intervenir une force électromotrice secondaire et la différence de potentiels observée entre les deux électrodes métalliques n'est pas seulement due au courant de la pile dont on se sert pour cette mesure.

On peut dans certains cas obvier à cet inconvénient. Ainsi, en employant des électrodes de nature convenable, par exemple des électrodes en zinc pour opérer sur une solution de sulfate de zinc, on peut parfois éviter toute polarisation. Mais ces cas sont rares.

Le plus souvent, on sera forcé de recourir à l'un des artifices suivants :

1. On fait deux expériences différentes, l'une sur une colonne d'électrolyte beaucoup plus longue, en ayant soin de régler la force électromotrice de telle sorte que l'intensité du courant et sa durée soient à peu près les mêmes dans les deux cas.

2. On fait usage de courants alternatifs en mesurant alors comme une résistance ordinaire.

Cette méthode, qui a servi aux déterminations faites par Kohlrausch, ne serait exacte, suivant MM. Bouty et Foussereau, qu'à la condition d'employer des électrodes à très large surface et d'éliminer toute cause d'induction en remplaçant les boîtes de résistances à bobines par d'autres rhéostats. MM. Bouty et Foussereau font usage d'un rhéostat au sulfate de cuivre.

3. On traite le bain (polarisé préventivement par un courant) comme une pile, si toutefois la durée de la polarisation le permet. Ce moyen est plus particulièrement appliquable aux piles secondaires.

4. On fait passer d'abord le courant en sens inverse à travers

(1) Le mot polarisation est ici employé dans le sens que lui attribuent en général les praticiens [§ 45].

Digitized by Google

le bain de manière à déposer une couche notable de métal sur l'anode insoluble ; puis on renverse le courant.

Pendant cette seconde partie de l'opération, on peut mesurer la résistance comme une résistance ordinaire, aussi longtemps que la couche de métal déposée n'est pas dissoute.

5. *Méthode de M. Lippmann.*

M. Lippmann interpose dans un circuit de pile (fig. 2) la résistance liquide à mesurer x et une boite de résistances graduées dont il établit la résistance Ω par la condition que la différence de potentiels aux extrémités de x soit égale à la différence de potentiels aux extrémités de Ω.

On a alors $$x = \Omega$$

Dans le tube AB contenant le liquide sur lequel on opère

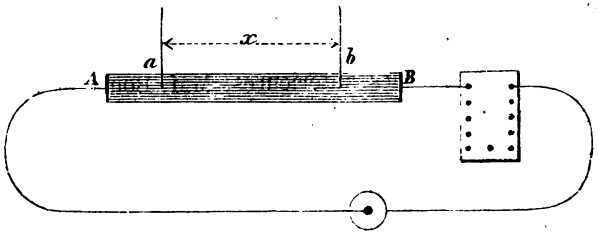


Fig. 2.

et qui se trouve fermé par deux plaques métalliques, la résistance x est limitée par deux orifices très petits portant des ajutages mastiqués sur le tube, remplis du même liquide et qui servent d'intermédiaires pour mettre les points a et b en communication avec un électromètre capillaire. Un commutateur à mercure permet de mettre les pôles de l'électromètre successivement en communication avec a et b puis avec les extrémités de la caisse de résistances. La valeur de Ω pour laquelle l'index de l'électromètre ne varie plus quand on fait basculer le commutateur donne la résistance de la colonne ab. La polarisation n'intervient pas, puisque ab ne contient aucune électrode et que la force électromotrice statique seule est en jeu.

Digitized by Google

Remarquons que, e et x étant connus, l'intensité du courant

$$i = \frac{e}{x} = \frac{e}{\Omega}$$

se trouve déterminée en même temps.

La résistance spécifique de l'électrolyte étant connue, la formule

$$\frac{l \times \omega}{s}$$

dans laquelle ω est la valeur de cette résistance spécifique,

l la distance entre une anode et une cathode, à laquelle on donne une valeur convenable dans chaque cas,

s la surface totale d'anodes ou de cathodes,

permet d'obtenir une valeur convenable de s et de posséder ainsi toutes les dimensions du bain qui doit offrir une résistance r_2, fixée d'avance comme nous le verrons plus loin.

6. *Méthodes de MM. Bouty et Poincarré pour les électrolytes fondus.*

Dans des recherches antérieures, MM. Bouty et Poincarré s'étaient servis du dispositif suivant :

« On prend, au moyen d'électrodes parasites *impolarisables*, la différence de potentiels entre les extrémités d'une colonne capillaire de liquide contenue dans un tube enroulé et terminé par des entonnoirs ; les températures étaient mesurées avec un thermomètre à air ou un thermomètre à mercure ; les électrodes principales étaient en platine platiné ; on avait rendu les électrodes parasites impolarisables, en imaginant des électrodes en amiante imbibées à leur partie inférieure de sels fondus, à leur partie supérieure de sel dissous dans lequel plongeaient des flacons électrodes.

Les mesures entre 300° et 500° étaient exactes à $\frac{1}{200}$ près. »

M. Poincarré a modifié ce dispositif comme suit :

a. *Pour les températures inférieures à 500°.*

On emploie un tube en verre peu fusible plongé dans un bain d'air, dont la partie capillaire a $0^m,045$ de longueur ; il est entouré d'un sac en toile d'amiante et supporté par un panier en toile métallique. Le panier est introduit dans un

Digitized by Google

creuset en fonte, maintenu par des cales isolantes à $0^m,01$ d'un autre creuset en fonte.

Tout l'appareil est placé dans un four Perrot, donnant un champ calorifique uniforme.

Les électrodes sont en argent, avec lesquelles la polarisation varie régulièrement avec la température.

La polarisation d'une lame d'argent plongée dans un azotate contenant une trace d'azotate d'argent tombe d'ailleurs à zéro, phénomène qui simplifie souvent les mesures.

b. *Pour les températures supérieures à 500°.*

On prend, au sein même de la masse en fusion, une portion déterminée de l'électrolyte et on en mesure la conductibilité. Un tube vertical en porcelaine, de $0^m,10$ de hauteur, de $0,^m007$ de diamètre intérieur et de $0^m,03$ d'épaisseur plonge dans un creuset contenant un bain de sel fondu de $0^m,08$. Ce tube est fermé inférieurement par une plaque métallique percée d'un trou et attachée à un fil isolé par des tubes en terre réfractaire et communiquant à l'un des pôles de la pile. L'intérieur du tube porte une seconde lame attachée à l'autre pôle. Une électrode parasite, également isolée, aboutit vis-à-vis du trou de la lame inférieure; la seconde électrode parasite, isolée de la seconde lame métallique, aboutit vis-à-vis du trou dont cette lame est percée.

La résistance mesurée est ainsi celle d'une colonne cylindrique de $0^m,06$ de hauteur et de $0^m,007$ de diamètre.

c. *Pour des sels facilement décomposables.*

La partie utile du tube n'est plus capillaire. En chauffant *très lentement* un tube non capillaire contenant de l'azotate d'ammonium liquide, et plongé dans un bain de paraffine, on a pu y maintenir liquide de l'azotate d'ammonium sans décomposition appréciable.

Dans ses expériences (1), dont on trouvera les résultats sous

(1) On trouvera ces essais plus détaillés dans « *La Lumière électrique,* » nos des 2 et 16 août 1890.

Digitized by Google

forme de tableau [12e partie], M. Poincarré se servait, pour mesurer les températures inférieures à 450°, d'un thermomètre à mercure dans lequel on a introduit de l'azote pour retarder le point d'ébullition et, pour les températures supérieures à 450°, d'un couple thermo-électrique Le Chatelier (platine et platine rhodié à 10 p. c.) qui est d'un maniement facile et donne des résultats très exacts surtout entre 500° et 1000°.

79. Détermination de la force contre-électrotrice résultante (ε). 1. *Par la voie thermochimique.* Si l'électrolyse que l'on a en vue n'est accompagnée d'aucun phénomène de polarisation ou si la polarisation y a peu d'importance, on peut se contenter de calculer par la thermochimie la force électromotrice de dissociation.

Si C est le nombre de calories ordinaires dégagées par 1 gramme du métal,

c son équivalent chimique,

Cc est le nombre de calories ordinaires dégagées par 1 équivalent du métal.

On a vu [§ 28] que la force électromotrice nécessaire à sa mise en liberté est

$$\varepsilon = \frac{Cc}{23} \text{ volts.}$$

La valeur de ε que l'on trouvera ainsi sera approximative.

Mais ce n'est pas le cas le plus commun.

D'une part, on manque de données sur les facteurs de toutes sortes qui constituent la polarisation; d'autre part, les connaissances de la thermochimie ne s'étendent qu'aux produits de composition déterminée. Les produits industriels, certains produits naturels, s'écartent notablement des formules chimiques simples et présentent des compositions fort variables. Ainsi, pour prendre un exemple, les travaux de MM. Berthelot et Thomsen nous font bien connaitre la chaleur absorbée par la décomposition du protosulfure de fer (FeS), du protosulfure et du bisulfure de cuivre (Cu^2S et CuS), du sulfure de zinc (ZnS); mais dans les sulfures de fer, de cuivre, de zinc que

Digitized by Google

l'on trouve dans la nature et surtout dans ceux que l'on obtient industriellement, une partie plus ou moins grande des métaux n'est pas unie à la proportion de soufre indiquée par ces formules simples. Le nombre de calories de dissociation s'en trouve modifié. La séparation de ces sulfures l'un de l'autre exige elle-même un nombre de calories variable avec les formules chimiques des sulfures simples comme avec les proportions suivant lesquelles ils se trouvent combinés dans le sulfure multiple. Enfin, les réactions élémentaires que fait naître le courant, dont la somme algébrique fixe la réaction finale, peuvent être complexes et comprendre des réactions secondaires, difficiles à prévoir ou à déterminer d'avance. Ainsi, dans le couple *sulfure double de fer et de cuivre — sulfate de cuivre — cuivre*, les réactions suivantes pourront se passer :

Dissociation du soufre et du fer ;

Dissociation du soufre et du cuivre ;

Dissolution du fer et du cuivre et formation de sulfate ferrique ;

Décomposition de l'eau et réduction du sulfate ferrique en sulfate ferreux, soit par le fer précipité sur la cathode, soit par l'hydrogène avec production d'eau qui reste dans le bain, etc.

Aussi, dans la plupart des cas, doit-on se contenter de mesurer la force électromotrice résultante comme suit :

2. *Par la voie électrométrique.*

On met en simple circuit le bain d'essai, un galvanomètre et une pile dont on augmente le nombre d'éléments jusqu'à obtenir dans le bain la dissociation que l'on a en vue. A ce moment on note la déviation du galvanomètre.

On remplace ensuite le bain par une boite de résistances qu'on modifie jusqu'à ramener le galvanomètre à la même déviation. La résistance Ω de la boite à ce moment est équivalente au bain et, si l'on a mesuré d'avance la résistance

Digitized by Google

propre ρ de celui-ci, la différence $(\Omega - \rho)$ sera la *résistance équivalente à la force électromotrice inverse résultante.*

En amenant alors le rhéostat à une résistance $(\Omega - \rho)$, on mesure une intensité I et la loi d'Ohm appliquée à ce circuit donnera :

$$I = \frac{\varepsilon}{\Omega - \rho} \text{ ou } \varepsilon = I(\Omega - \rho)$$

Dans les essais industriels, on emploie, au lieu d'éléments de pile, une petite magnéto-machine.

80. Moyens d'étudier la polarisation. Les études à faire sur la polarisation seraient facilitées par le moyen qu'indique M. Bouty. Il conseille la disposition imaginée par M. Lippmann pour mesurer la résistance spécifique des liquides, exposée [§ 78]. M. Bouty fait remarquer en effet que, si p est la polarisation de l'électrode A et ρ la résistance du cylindre liquide Aa, la différence de potentiels y de A et du point a est

$$y = i\rho + p$$

Si l'on a déterminé i et ρ par la méthode de M. Lippmann et que l'on détermine y directement par la méthode ordinaire, p sera connu.

M. Bouty a expérimenté que pour chaque valeur attribuée à la force électromotrice et à la résistance correspond une valeur limite de la polarisation totale toujours inférieure à la force électromotrice extérieure et il s'établit un courant permanent d'intensité convenable pour maintenir cette polarisation limite.

En faisant usage de courants très faibles, on peut rendre $i\rho$ négligeable si l'on a la précaution d'employer une résistance extérieure énorme ; alors $y = p$.

[Voir aussi les dispositifs de MM. Bouty et Poincarré § 78].

81. Détermination des trois facteurs de la résistance totale (r, r_1, nr_2). La connaissance de la force électromotrice inverse permettra de fixer le nombre de bains de la chaîne voltamétrique ainsi que nous l'avons vu, si l'on

Digitized by Google

doit se servir d'un générateur donné, produisant dans les meilleures conditions un courant de potentiel connu. Si le choix de la machine reste à faire, on la prendra capable de desservir un assez grand nombre de bains, attendu que c'est là la disposition la plus avantageuse. Ce nombre de bains dépendra de la valeur plus ou moins élevée de la force électromotrice de réaction, du prix du métal des anodes, du coût de la force motrice, du système de moteur employé, etc. Le système du moteur est à considérer en ce sens que si l'on dispose, par exemple, d'une chute d'eau assez basse, ne pouvant actionner que des roues hydrauliques ordinaires, on obtiendra difficilement et seulement au prix de transmissions coûteuses et sujettes à des bris fréquents, une vitesse considérable et par conséquent une force électromotrice élevée à la dynamo. Une chute d'eau de grande hauteur au contraire permet de se servir pour moteurs de turbines tournant à grande vitesse et de faire marcher les dynamos à un nombre de tours propre à obtenir une force électromotrice élevée, qui pourra desservir un plus grand nombre de bains.

Le nombre de bains étant fixé, on en déterminera les dimensions (surface des anodes, nombre de plaques de chaque bain) pour que, en y ajoutant la résistance des conducteurs, on obtienne une valeur convenable du rapport

$$\frac{R\,[r_1\,(\text{conducteurs}) + nr_2\,(\text{bains})]}{r\,[\text{rés. int. de la machine}]}$$

On possédera ainsi les valeurs de tous les facteurs I, ε, r, r_1, r_2, n du travail total, si l'on fait abstraction du travail consommé par le transport des molécules métalliques de l'anode à la cathode.

Digitized by Google

CHAPITRE II.

Mesure du travail consommé par une électrolyse en marche.

82. Importance des mesures fréquentes. Il est important de pouvoir mesurer souvent le travail consommé par un circuit voltamétrique en activité et par un bain pris isolément à un moment quelconque. C'est le seul moyen de surveiller l'opération efficacement et de s'assurer qu'elle se passe d'une façon normale.

Pour pouvoir opérer cette mesure rapidement, il est nécessaire de connaître d'avance la résistance intérieure du générateur et celle des conducteurs, dans les conditions de la marche normale. Ces mesures se font une fois pour toutes. Cela étant, la détermination du travail consommé à un instant quelconque n'exige que la mesure de l'intensité, de la force contre-électromotrice et de la résistance du bain sur lequel on veut opérer.

83. Mesure de la résistance intérieure d'un générateur (r) **et de la résistance des conducteurs** (r_1). Les méthodes pour mesurer la résistance intérieure d'un générateur d'électricité quelconque, pile ou machine, ou celle d'un conducteur métallique sont bien connues et ne présentent aucune difficulté.

Toutefois, nous ne saurions trop insister sur la nécessité de faire ces mesures sur les fils, induit de la machine ou conducteur quelconque, amenés à la température qu'ils prennent sous l'intensité de régime du circuit, ou du moins, si l'on peut se contenter d'une approximation, d'évaluer la température de ces fils en allure normale et de modifier convenablement les

Digitized by Google

chiffres trouvés par des mesures à froid, en leur appliquant des formules reconnues suffisamment exactes dans les limites de température que supportent ces conducteurs.

84. Mesure de l'intensité (I). L'intensité se mesure aisément au moyen d'un galvanomètre ou d'un électrodynamomètre.

On peut y arriver indirectement en mesurant la différence de potentiels des deux extrémités d'une portion quelconque du circuit dont la résistance a été soigneusement mesurée. La formule d'Ohm donne chaque fois I. Cette méthode a l'avantage de n'exiger pour mesurer l'intensité et la force électromotrice qu'un seul instrument, le voltmètre, qui est d'ailleurs indispensable.

85. Mesure simultanée de la résistance d'un bain (r_2) **et de la force contre-électromotrice résultante** (ε). La résistance métallique d'un bain ou d'une série de bains et la force électromotrice inverse résultante peuvent être déterminées simultanément à un moment quelconque de l'opération.

Si E est la différence de potentiels des anodes d'un bain,

ε la force électromotrice inverse résultante,

I l'intensité du courant au moment de l'expérience,

en mesurant E et I dans une première allure du générateur, on peut poser

$$\frac{E - \varepsilon}{I} = r_2$$

La formule d'Ohm simple ne peut en effet s'appliquer que dans le cas où le bain n'est le siège d'aucune force contre-électromotrice. Du moment que cette condition n'est plus respectée, il faut tenir compte du changement survenu, soit en augmentant la résistance métallique du bain de la résistance équivalente à la force électromotrice inverse, soit en diminuant, comme nous l'avons fait, de cette même force contre-électromotrice la différence de potentiels des électrodes.

En produisant un autre régime du courant (par une modifi-

Digitized by Google

cation de la vitesse de la machine), sous lequel ont fait une seconde détermination, on pourra poser :

$$\frac{(E + e) - \varepsilon}{I + i} = r_2$$

si $(E + e)$ et $(I + i)$ sont les nouvelles constantes.

Egalant ces deux valeurs de r_2 :

$$\frac{(E + e) - \varepsilon}{(I + i)} = \frac{E - \varepsilon}{I},$$

d'où l'on tire :

$$\varepsilon = E - e\,\frac{I}{i} \text{ et } r_2 = \frac{e}{i}.$$

On obtiendrait directement de la même façon la résistance nr_2 d'une série de n bains et leur force contre-électromotrice totale $n\varepsilon$, en mesurant dans deux expériences consécutives I et E entre la première anode et la dernière cathode de la série. Les formules seraient alors :

$$\frac{E - n\varepsilon}{I} = nr_2;\ \frac{(E + e) - n\varepsilon}{I} = nr_2$$

et l'on en tirerait :

$$n\varepsilon = E - e\,\frac{I}{i} \text{ et } nr_2 = \frac{e}{i},$$

Il faut remarquer toutefois que la résistance métallique du bain varie à mesure que celui-ci s'échauffe, qu'il se dilue, qu'il devient moins acide. Si l'on veut obtenir un résultat exact, on doit opérer assez rapidement pour pouvoir raisonnablement supposer que toutes ces conditions de chaleur, de saturation, d'acidité, etc. n'ont pu changer dans l'intervalle de temps requis pour les deux doubles mesures et que la résistance métallique est restée très approximativement constante durant ce même intervalle de temps.

Il va de soi aussi que les changements de régime que l'on provoque ainsi ne doivent pas pouvoir produire d'autre réaction chimique, qui ferait intervenir une force électromotrice nouvelle. Si l'on a mesuré $n\varepsilon$ et nr_2 sur la série tout entière des bains, on possédera tous les éléments du travail total.

Digitized by Google

CHAPITRE III.

Applications numériques.

APPLICATION A LA CHIMIE.

86. Electrolyse de l'eau. TRAVAIL NÉCESSAIRE A LA PRODUCTION JOURNALIÈRE DE 3 MÈTRES CUBES D'HYDROGÈNE ET DE L'OXYGÈNE CORRESPONDANT, PAR L'ÉLECTROLYSE DE L'EAU ACIDULÉE, DANS UN BAIN UNIQUE, EN MAINTENANT L'ANODE ET LA CATHODE A UNE DISTANCE DE $0^m,10$ ET EN OBSERVANT LA CONDITION DU TRAVAIL ÉLECTROLYTIQUE MAXIMUM.

Calcul de l'intensité.

1 litre d'hydrogène à 0° et à la pression normale, pèse $0^{gr},08958$ (Regnault). Il s'agit de produire en 24 heures

$$0,08958 \times 3000 = 268^{gr},74 \text{ d'hydrogène.}$$

La quantité d'oxygène correspondante en volume peut s'obtenir directement en partant de la formule atomique de l'eau. On verra qu'elle est de 1500 litres.

En s'appuyant sur les chiffres de Regnault, on trouve que 1500 litres d'oxygène pèsent

$$1500 \times 1^{gr},43 = 2145 \text{ grammes.}$$

La quantité en poids est donnée également par la formule

$$268,74 \times 8 = 2149^{gr},92.$$

Les chiffres obtenus par ces deux voies présentent une légère différence. Nous admettrons le second qui est théorique. On peut supposer en effet que Regnault a commis une petite erreur d'expérimentation.

Le problème revient donc à décomposer

$$268^{gr},74 + 2149^{gr},92 = 2418^{gr},66 \text{ d'eau en 24 heures}$$

ou $$0^{gr},02799 \text{ en 1 seconde.}$$

Digitized by Google

L'équivalent électrochimique de l'eau étant $0^{\text{milig.}},09328$, le courant nécessaire devra avoir une intensité de

$$\frac{27,99}{0,09328} = 300 \text{ ampères.}$$

Calcul de la force contre-électromotrice.

1 équivalent (9 grammes) d'eau, dégageant par sa formation $34^{c},5$ [§ 406], la force électromotrice nécessaire à sa décomposition est [§ 28]

$$\frac{34,5}{23} = 1^{\text{volt}},50.$$

C'est la force électromotrice inverse résultante si l'on ne tient pas compte de la polarisation.

Calcul des résistances et de la surface anodale.

Pour réaliser la condition du travail électrolytique maximum, nous devrons avoir à notre disposition un générateur débitant 300 ampères avec une différence de potentiels aux bornes de 3 volts.

La résistance extérieure d'un circuit qui ne serait le siège d'aucune force électromotrice et qui comprendrait une dynamo réalisant ces conditions serait donnée par la formule d'Ohm :

$$300 = \frac{3}{R};\ R = 0^{\text{ohm}},01.$$

Et dans le cas où, comme ici, la force contre-électromotrice est $1^{\text{volt}},5$, par la formule :

$$300 = \frac{3 - 1,5}{R}$$

d'où l'on tire : $R = 0^{\text{ohm}},005.$

On ne trouvera pas toujours des machines réalisant exactement les conditions ainsi posées; on choisira alors celles qui s'en approchent le plus.

Nous supposons que l'on ait sous la main une dynamo de résistance intérieure égale à $0^{\text{ohm}},001$ et débitant 300 ampères avec une différence de potentiels aux bornes de 3 volts dans un circuit de résistance extérieure égale à $0^{\text{ohm}},01$; le rapport $\frac{R}{r}$ étant égal à 10.

Digitized by Google

En faisant usage de conducteurs de $0^m,02$ de diamètre et de 10 mètres de longueur, en cuivre rouge de résistance égale à 51 microhms, par mètre [§ 396] leur résistance sera

$$10 \times 0,000051 = 0^{ohm},00051.$$

Nous pouvons négliger cette résistance dont il serait d'ailleurs facile de tenir compte.

Supposons que l'on fasse usage comme liquide à électrolyser d'une solution de 12 parties d'acide sulfurique dans 100 parties d'eau en poids, dont la résistance spécifique peut être prise égale à $1^{ohm},3$.

L'écartement des électrodes devant être $0^m,10$, la surface s de l'anode du bain unique sera donnée par la formule :

$$\frac{10 \times 1,3}{s} = 0,005.$$

L'autre moitié de la résistance extérieure est fournie par la force contre-électromotrice équivalente.

D'où l'on tire

$$s = 2600 \text{ cent. car. ou } 26 \text{ décim. carrés.}$$

Travail total par seconde

$$T = (1,5 \times 300) + (300[^2\ 0,006 \text{ joules}$$
$$= \quad 450 \quad + 540 = 990 \text{ joules.}$$

En 24 heures :

$$85536060 \text{ joules ou } \frac{85536000}{9,8} = 8932245 \text{ kgmèt. [§ 394].}$$

L'énergie de dissociation $1,5 \times 300 = 450$ joules peut se calculer directement :

Il faut $34^e,5$ pour dissocier 9 gr. d'eau

et $\dfrac{34.5 \times 0,02799}{9}$ pour en dissocier $0^{gr},02799$,

c'est-à-dire $\dfrac{34,5 \times 0,02799 \times 9,8}{9} = 445$ joules.

La faible différence des deux chiffres provient de ce que les nombres trouvés par les expérimentateurs pour l'équivalent mécanique de la chaleur, l'équivalent électrochimique de l'eau,

Digitized by Google

le nombre de calories dégagées dans les combinaisons ne sont pas d'une exactitude rigoureuse.

Force nécessaire.

1 chev.-vap. donnant en 24 heures 6480000 kgmèt., le travail à dépenser sera fourni par une force de

$$\frac{8932245}{6480000} = 1^{\text{chev. v.}},37.$$

Force théorique nécessaire à la dissociation :

La proportion

$$450 : 540 = x : (1,37) - x)$$

donne :

$$x = 0^{\text{chev. v.}},63 \text{ ou } \frac{0,63}{1,37},$$

soit un pen moins de la moitié du travail total.

Force nécessaire pour vaincre les résistances :

$$1,37 - x = 0^{\text{chev.-v.}}74.$$

Force effective consommée.

En admettant un rendement à la dynamo de 0,70 :

$$\frac{1,37 \times 100}{70} = 1^{\text{chev.-v.}},96$$

soit $\frac{1,96}{0,63}$ ou environ 3 fois la force théorique.

La perte de 0,30 est due à la polarisation et au mode de transmission.

Rendement effectif.

Le rendement effectif est ainsi d'environ 32 p. c.

Poids d'eau décomposé par cheval et par jour.

1 cheval-vapeur, dans les conditions du problème, décompose donc 1240 grammes d'eau en 24 heures.

En se plaçant dans des conditions plus favorables et en faisant usage d'un voltamètre spécial, M. Gramme est arrivé à 1440 grammes par cheval et par 24 heures, chiffre qui peut être considéré comme un maximum pratique.

Digitized by Google

APPLICATIONS A LA METALLURGIE.

87. Les trois problèmes à résoudre. Les applications de l'électrométallurgie nécessitent des dépenses d'énergie variables pour un même métal. Cela est dû surtout à la composition de l'anode. Il peut se présenter quatre cas :

1. L'anode est une lame du même métal que celui du sel composant l'électrolyte. Le but que l'on se propose alors est le transport du métal de l'anode sur la cathode, soit pour en recouvrir celle-ci (galvanoplastie, électrotypie), soit pour raffiner le métal de l'anode. Toutefois, comme il n'est pas possible de supprimer toute polarisation, le terme εI ne disparaît pas complètement de l'équation du travail.

2. L'anode est formée d'une matière inattaquable, telle que le platine ou le charbon. L'opération a pour objet l'électrolysation du bain qui, pour avoir une marche continue, devra se renouveler dans les bacs d'une façon continue aussi. L'anode n'intervient plus que comme un épanouissement de l'électrode, qui permet de donner à la colonne liquide une section plus grande et une résistance d'autant plus faible.

3. L'anode est formée d'un composé simple du métal utile, attaquable par dissociation. Le liquide ne subit aucune altération aussi longtemps que l'anode contient encore une quantité de métal suffisante. La seule différence avec le premier cas consiste en ce que le courant doit opérer en plus la dissociation des éléments de l'anode; le terme εI en tiendra compte.

4. L'anode est formée d'un composé attaquable par dissociation comme dans le troisième cas, mais, à cause des impuretés qu'elle renferme, le liquide électrolytique change de composition en s'enrichissant d'un ou de plusieurs sels étrangers à celui du métal utile. Ce liquide devra ainsi se renouveler d'une manière continue et, comme il est nécessaire d'arriver à l'épuisement de la solution en métal utile, le travail total se composera, outre le facteur dû au transport, d'un facteur dû à

Digitized by Google

la dissociation des éléments de l'anode et d'un autre dû à la décomposition partielle du sel du métal à précipiter. Les sels étrangers pourront également intervenir dans le calcul de ε.

SUPPOSONS QUE L'ON AIT SOUS LA MAIN TROIS MACHINES SIEMENS COMME CELLE DONT IL A ÉTÉ QUESTION [§ 60] DONNANT, DANS LES MEILLEURES CONDITIONS DE MARCHE, 900 AMPÈRES, AVEC UNE DIFFÉRENCE DE POTENTIELS AUX BORNES DE 5 VOLTS, SUR UNE RÉSISTANCE EXT. TOTALE DE $0^{\text{OHM}},0055$; LA RÉSISTANCE INT. DU GÉNÉRATEUR ÉTANT $0^{\text{OHM}},00075$ ET LE RAPPORT $\frac{R}{r} = 7$ ENVIRON.

ON SE PROPOSE D'EMPLOYER LA PREMIÈRE A PRÉCIPITER DU CUIVRE DE SA SOLUTION DE SULFATE EN FAISANT USAGE D'UNE ANODE EN GRAPHITE; LA DEUXIÈME A RAFFINER DU CUIVRE EN EMPLOYANT UN BAIN DE SULFATE ET UNE ANODE EN CUIVRE BRUT; LA TROISIÈME A EXTRAIRE DU CUIVRE MÉTALLIQUE DE SON SULFURE EN EMPLOYANT UN BAIN DE SULFATE ET UNE ANODE EN SULFURE OBTENUE PAR FUSION.

88. Electrolyse du sulfate de cuivre. L'anode est inattaquable (charbon ou platine).

Force contre-électromotrice résultante.

1 équivalent ($31^{\text{gr}},8$) de cuivre métallique dégage [§ 406] $20^{\text{c}},2$ en donnant 1 équivalent ($39^{\text{gr}},7$ de CuO lequel, en devenant $CuSO^4$, produit à son tour [§ 407] un dégagement de $9^{\text{c}},2$. Ainsi $31^{\text{gr}},8$ de Cu en devenant sulfate dégagent $29^{\text{c}},4$. La décomposition du $CuSO^4$ en Cu précipité, O qui se dégage, SO^3 qui reste dans le bain, exige le même nombre de calories par $31^{\text{gr}},8$ du Cu contenu, ce qui correspond à une force électromotrice de

$$\frac{29,4}{23} = 1^{\text{volt}},28.$$

Supposons que la polarisation amène une force contre-électromotrice supplémentaire de $0^{\text{volt}},15$

La force contre-électromotrice résultante sera

$$1,28 + 0,15 = 1^{\text{volt}},43$$

Nombre de bains en tensions.

Proposons-nous d'obtenir un rendement égal à 0,90.

Digitized by Google

Nous pourrons mettre en circuit une force contre-électromotrice de

$$5 \times 0{,}9 = 4^{\text{volts}},5,$$

soit un nombre de bains

$$\frac{4{,}5}{1{,}43} = 3.$$

La force électromotrice inverse résultante sera

$$3 \times 1{,}43 = 4^{\text{volts}},29.$$

Résistance métallique extérieure :

$$\frac{5 - 4{,}29}{900} = 0^{\text{ohm}},00078.$$

Résistance des conducteurs.

Si les conducteurs en cuivre ont 10 mètres de longueur et $0^{\text{m}},02$ de diamètre, leur résistance sera [§ 396],

$$0{,}000051 \times 10 = 0^{\text{ohm}},00051.$$

Nous négligerons la résistance des anodes.

Résistance des bains.

$$0{,}00078 - 0{,}00051 = 0^{\text{ohm}},00027.$$

Résistance par bain :

$$\frac{0{,}00027}{3} = 0^{\text{ohm}},00009.$$

Surface d'anodes par bain.

Si la distance entre les électrodes est $0^{\text{m}},04$ et la résistance spécifique de la solution 30 ohms,

$$s = \frac{4, \times 30}{0{,}00009} = 133300 \text{ cent. car. ou } 133 \text{ mèt. carrés.}$$

Travail total par seconde.

$$T = (4{,}44 \times 900) + (900)^2\,(0{,}00075 + 0{,}00051 + 0{,}000027) \text{ joules}$$
$$= 3996 + 1239 = 5235 \text{ joules} = 520 \text{ kgmèt.}$$

La résistance extérieure, qui est en réalité 0,0055, se décompose en une résistance métallique

$$0{,}00051 + 0{,}00078 = 0^{\text{ohm}},00129$$

et une force contre-électromotrice équivalente à une résistance métallique de

$$0{,}0055 - 0{,}00078 = 0^{\text{ohm}},00472.$$

Digitized by Google

Travail de dissociation :

$$1{,}28 \times 3 \times 900 = 3456^{\text{joules}} = 352^{\text{kgmèt.}}$$

soit 0,67 environ du travail total.

Force nécessaire.

$$\frac{520}{75} = 7^{\text{chev.-v.}} \text{ environ.}$$

Force effective.

En admettant 20 p. c. de perte par les transmissions :

$$\frac{7}{0{,}80} = 8^{\text{chev.-v.}},75$$

dont 5,3 pour le travail de la dissociation.

Poids de métal précipité par cheval et par jour.

Cette force précipitera dans le circuit

$$900 \times 0{,}0003307 \times 3^{\text{grammes}} \text{ de cuivre en } 1^{\text{seconde}}$$

$$\text{ou } 89^{\text{k}},29 \text{ par } 24^{\text{heures}}$$

soit $10^{\text{k}},2$ environ par cheval et par jour.

89. Raffinage du cuivre. L'anode étant soluble, l'énergie de dissociation résultante est nulle [§ 43].

Force électromotrice inverse résultante.

Nous supposerons la polarisation égale à $0^{\text{volt}},1$.

Si l'on se proposait de marcher avec un rendement de 0,50 (trav. électrolyt. max.), on pourrait mettre en circuit une force contre-électromotrice de $\frac{5}{2} = 2^{\text{volts}},5$ et la résistance métallique extérieure devrait être, pour conserver à la machine son débit de 900 ampères et toutes les meilleures conditions d'allure :

$$\frac{5 - 2{,}5}{900} = 0^{\text{ohm}},0027,$$

mais nous arriverions à une surface d'anodes tout-à-fait exagérée; force nous sera donc de donner à la résistance métallique extérieure une valeur plus grande et de nous résigner à diminuer l'intensité et à mettre la machine dans des conditions moins avantageuses que celles pour lesquelles elle a été construite.

Supposons que l'on donne à cette résistance extérieure la

Digitized by Google

valeur $0^{ohm},0055$, qu'elle devrait avoir si le circuit n'était le siège d'aucune force contre-électromotrice.

L'intensité sera réduite, si l'on veut conserver à la force électromotrice sa valeur de 5 volts, à

$$\frac{5-2,5}{0,0055} = 454 \text{ ampères.}$$

Remarque.

La surface de 133 mèt. car. par bain est évidemment inadmissible. Nous avons maintenu le calcul dans ces conditions pour montrer comment on arrive parfois à des anodes exagérées. Il faut alors se placer dans d'autres conditions, comme au § 89. Le nouveau calcul, pour le cas actuel, conduirait à des surfaces acceptables et n'affecterait pas sensiblement, comme il est facile de s'en assurer, le résultat final, c'est-à-dire le poids de cuivre obtenu par cheval et par jour.

Nombre de bains en tension :

$$\frac{2,5}{0,1} = 25.$$

Pour nous rendre compte des conditions dans lesquelles fonctionnera ainsi la machine, observons que la force contre-électromotrice totale $2^{volts},5$ est équivalente à une résistance de

$$0,0055 - 0,00277 = 0^{ohm},00273.$$

La résistance ext. réelle (résistance métallique + résistance équivalente à la force contre-électromotrice) est

$$0,0055 + 0,00273 = 0^{ohm},00823.$$

Le rapport $\frac{R}{r} = \frac{0,00823}{0,00075} = 11$ environ.

Résistance des conducteurs.

Adoptons les mêmes conducteurs que pour le problème précédent avec une longueur de 20 mètres; leur résistance sera $0^{ohm},0010$.

Résistance des bains.

$$0,0055 - 0,0010 = 0^{ohm},0045.$$

Résistance par bain :

Digitized by Google

$$\frac{0,0045}{25} = 0^{\text{ohm}},0018.$$

Surface d'anodes par bain.

$$\frac{4 \times 30}{0,0018} = 66660 \text{ cent. car. ou } 6 \text{ mèt. carrés.}$$

Travail total par seconde :

$$T = 2,5 \times 454 + (454)^2 \ (0,00075 + 0,0010 + 0,0045) \text{ joules}$$
$$= 1135 + 1288 = 2428 \text{ joules} = 247 \text{ kgmèt..}$$

Force nécessaire :

$$\frac{247}{75} = 3^{\text{chev.-v.}},3.$$

Force effective.

En admettant 20 p. c. de perte dans les transmissions

$$\frac{3,3}{0,80} = 4^{\text{chev.-v.}},15.$$

Poids de métal précipité par cheval et par jour.

Cette force précipitera dans la chaîne voltamétrique :

$$454 \times 0,000307 \times 25 \text{ grammes de cuivre en } 1 \text{ seconde}$$
$$\text{ou } 339 \text{ kilog. en } 24 \text{ heures}$$

soit $79^{\text{kil.}},7$ par cheval et par jour.

90. Dissociation du sulfure de cuivre. Le sulfure est employé comme anode.

Force électromotrice inverse résultante.

1 équivalent ($47^{\text{gr}},8$) de sulfure de cuivre CuS exige [§ 405] pour sa décomposition $5^{\text{c}},1$, ce qui correspond à une force électromotrice de

$$\frac{5,1}{23} = 0^{\text{volt}},221.$$

En estimant la polarisation à $0^{\text{volt}},13$ la force électromotrice inverse résultante est

$$0,221 + 0,13 = 0^{\text{volt}},35.$$

Proposons-nous, pour les mêmes raisons, de marcher dans les conditions du cas précédent.

Nombre de bains en tension.

$$\frac{2,5}{0,35} = 7.$$

Digitized by Google

Force électromotrice inverse résultante.

$$0,35 \times 7 = 2^{\text{volts}},45,$$

chiffre très rapproché de $2^{\text{volts}},5$ que nous avions dans le 2e problème.

Pour que l'intensité soit aussi la même, il faut que la résistance métallique du circuit extérieur soit

$$\frac{5-2,45}{454} = 0^{\text{ohm}},0056.$$

On trouverait de la même manière que dans le problème précédent que la machine marchera ici avec un rapport $\frac{R}{r} = 11,1$.

Résistance des conducteurs.

En leur supposant 20 mèt. de longueur et $0^{m},02$ de diamètre, leur résistance sera $0^{\text{ohm}},0010$.

Résistance des bains :

$$0,0056 - 0,0010 = 0^{\text{ohm}},0046.$$

Résistance par bain :

$$\frac{0,00468}{7} = 0^{\text{ohm}},000797.$$

Surface d'anodes par bain.

Pour tenir compte des anodes en sulfures, nous calculerons leur surface comme si la distance entre les anodes et les cathodes était $0^{m},06$, bien quelle soit seulement $0^{m},04$ comme dans les deux premiers cas.

La surface d'anodes par bain sera :

$$\frac{6 \times 30}{0,000657} = 27400 \text{ cent. car. ou } 27^{\text{m. car.}},4.$$

Travail total par seconde :

$$T = (2,45 \times 454) + (454)^2 (0,00075 + 0,0010 + 0,0046) \text{ w.-s.}$$
$$= 1112 + 1299 = 2411 \text{ watts-sec. ou } 247 \text{ kgmèt.}$$

Travail de dissociation :

$$0,22 \times 7 \times 454 = 699 \text{ watts-sec. ou } 71 \text{ kgmèt.}$$

soit environ 30 p. c. du travail total.

Force nécessaire :

Digitized by Google

$$\frac{247}{75} = 3 \text{ chev.-v.},2.$$

Force effective :

$$\frac{3,2}{0,80} = 4 \text{ chev.-v.}$$

Poids de métal libéré par cheval et par jour.

Cette force libérera dans la chaine

$$454 \times 0,000307 \times 7 \text{ grammes de cuivre en 1 seconde}$$

$$\text{ou } 94^{k},7 \text{ en 24 heures}$$

soit 23^{kil} 6 par cheval et par jour.

La comparaison des chiffres trouvés dans les trois cas pour le poids de cuivre libéré par cheval et par jour montre que le raffinage est le plus avantageux des trois traitements au point de vue de la dépense de force, et qu'il y a grand avantage sous ce rapport à traiter les sulfures métalliques solides plutôt que les solutions de sels cuivriques ; d'autant plus que la force électromotrice nécessaire pour électrolyser ceux-ci peut décomposer l'eau et augmenter encore la polarisation et la force motrice nécessaire.

Ces quelques applications numériques, sans prétendre à une exactitude complète, suffisent du moins pour indiquer la manière de résoudre un problème électrochimique, sous quelque forme qu'il se présente.

Digitized by Google

QUATRIÈME PARTIE

PRÉPARATION ÉLECTROLYTIQUE DES MÉTAUX

---

91. Objet de ce résumé. Nous passons en revue, dans cette partie, tous les essais tentés pour préparer les métaux par la voie électrolytique.

Un certain nombre de ceux dont il y est question ne sont pas l'objet de traitements métallurgiques : ils sont peu employés; leur préparation est restée confinée jusqu'aujourd'hui dans le laboratoire du chimiste.

Les moyens d'extraction par le courant permettront peut-être, dans un avenir plus ou moins rapproché, de les obtenir en grand. Le résumé qui suit a pour objet de mettre le chercheur au courant des essais tentés jusqu'ici et de fixer ainsi son point de départ. On peut voir se reproduire pour certains métaux rares ce qui s'est passé pour l'aluminium. Ce métal, comme on sait, est surtout fabriqué actuellement par les modes électrométallurgiques.

Bien que le sélénium, le tellure, le silicium soient à proprement parler plutôt des métalloïdes, nous avons cru convenable de les assimiler aux métaux et de reproduire ici les essais électrochimiques qui ont été tentés pour les préparer. On comprendra aisément pourquoi.

92. Préparation du sélénium. On a préparé le sélénium par l'étectrolyse des bains suivants :

1. Solution d'acide sélénhydrique.—On obtient du sélénium soluble dans le sulfure de carbone.

Digitized by Google

2. Solution d'acide sélénieux. — On obtient une variété de sélénium partiellement soluble dans le sulfure de carbone.

3. Solution aqueuse de séléniate de nickel additionnée de séléniate de sodium et d'acide sélénique ou d'un mélange d'acide fluorhydrique étendu et d'acide sélénique. — On obtient une poudre rouge sur la cathode en platine.

4. D'après M. Schicht, le sélénium serait rapidement et complètement réduit, par un faible courant, de ses solutions acides ou alcalines.

93. Préparation du tellure. On peut obtenir le tellure :

1. Par l'électrolyse d'une solution de chlorure de tellure avec un faible courant et de larges électrodes en platine. — On obtient un dépôt noir de tellure qui se dépose presque tout entier au fond du voltamètre.

2. Le mode de préparation du sélénium indiqué par M. Schicht [§ 92] s'appliquerait mieux encore au tellure.

94. Préparation de l'arsenic. On a obtenu l'arsenic de deux façons :

1. Electrolyse du fluorure d'arsenic additionné d'acide fluorhydrique.

2. Dans un creuset en platine contenant une solution d'arséniate ou d'arsénite de potassium additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique, on plonge une lame de zinc reliée par un fil métallique au creuset de platine. L'arsenic se dépose sur la surface du creuset.

95. Préparation de l'antimoine. On obtient de l'antimoine par l'électrolyse des bains suivants, avec un courant de 1 volt :

		I	II
1 et 2.	Eau distillée	12 parties	30 parties.
	Acide chlorhydrique pur .	1,5 —	2 —
	Acide tartrique	1 —	5 —
	Emétique	1 —	5 —

3. Solution chlorhydrique de chlorururе d'antimoine additionnée d'oxalate de potassium.

Digitized by Google

4. Solution de chlorure double d'antimoine et d'ammonium à la température ordinaire. Le dépôt, qui se brunit bien, remplace souvent le platinage noir.

5. Chlorures, bromures, iodures d'antimoine obtenus par la dissolution de 1 partie d'oxyde respectivement dans 5, 10, 15 parties d'acide chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, avec cathode en cuivre, argent ou platine. On obtient un dépôt d'antimoine explosible, combinaison instable de l'antimoine avec les sels du bain.

[Voir aussi les procédés d'antimoniage, 5e partie, § 176].

96. Préparation du bismuth. On a obtenu du bismuth par l'électrolyse des bains suivants :

1. Solution à 3 pour cent de chlorure double de bismuth et d'antimoine additionné d'acide chlorhydrique. On doit opérer à froid ; à 100 degrés, le dépôt n'a pas lieu.

2. Solution d'iodure double de potassium et de bismuth. On obtient une poudre noire contenant de l'iode qui s'oxyde à l'air.

97. Préparation du silicium. Ce métal est peu susceptible d'application à l'état isolé ; en revanche, il entre dans la composition de certains métaux complexes. Pour cela on le prépare à l'état d'alliage avec le cuivre ou avec le fer par les procédés métallurgiques par voie ignée.

Le ferrosilicium et le cuprosilicium peuvent se fabriquer au creuset Cowles, Héroult, en traitant par le courant un mélange de sable blanc avec du fer ou avec du cuivre. [Voir 8e partie].

98. Préparation du potassium. On peut obtenir par les moyens suivants un amalgame de potassium (dont on sépare ensuite le mercure par distillation dans un courant d'hydrogène), par l'électrolyse des bains suivants :

1. Solution de potasse placée dans un creuset de platine sur un bain de mercure. Le creuset joue le rôle de cathode, un fil de platine plongeant dans le bain sert d'adode ;

2. Chlorate de potassium fondu ;

3. Iodure de potassium ;

Digitized by Google

4. Mélange fondu de 1 molécule de chlorure de potassium avec 1 molécule de chlorure de calcium.

99. Préparation du sodium. On obtient du sodium par l'électrolyse des bains suivants :

1. Mélange fondu de 1 molécule de chlorure de calcium avec 2 molécules de chlorure de sodium ;

2. Sulfate de sodium fondu.

On l'obtient aussi par les mêmes moyens que ceux renseignés pour le potassium [§ 97].

[Voir aussi les procédés industriels, 8e partie].

100. Préparation du magnésium. On obtient du magnésium par l'électrolyse des bains suivants :

1. Chlorure de magnésium fondu parfaitement anhydre.

2. Mélange fondu de 6 molécules de chlorure de potassium et de 4 molécules de chlorure de magnésium.

3. Mélange fondu de chlorures de sodium et de magnésium.

4. Solution concentrée de chlorure double de magnésium et d'ammonium, avec une cathode en cuivre.

Dans les trois premiers modes, il faut séparer l'anode de la cathode par une cloison en porcelaine qui plonge jusqu'au milieu du bain ; de cette façon le chlore et le magnésium ne peuvent plus se trouver en contact.

[Voir aussi les procédés industriels, 8e partie].

101. Préparation du zinc. On obtient du zinc par l'électrolyse des bains suivants :

1. Solution ammoniacale de sulfate de zinc avec anode en zinc et cathode en cuivre (4 volts).

2. Dissolution de zincate de potasse avec électrodes en zinc. On élimine d'abord le soufre, l'arsénic et l'antimoine par grillage. Puis on projette le mélange de minerai oxydé fin et de charbon dans de la potasse en fusion. La réduction a lieu et le zincate se forme.

Après refroidissement, on épuise à l'eau bouillante et l'on électrolyse la solution (Burghardt).

Digitized by Google

[Voir aussi le zingage, 5e partie, § 173 et les procédés industriels, 8e partie].

102. Préparation du cadmium. On obtient du cadmium par l'électrolyse des bains suivants :

1. Solution de chlorure ou de bromure additionnée d'un peu d'acide sulfurique.

2. Solution acidulée de chlorure, d'iodure ou de bromure double de cadmium et de calcium.

3. Solution acidulée d'hydrate de cadmium fraichement précipité dans du cyanure de potassium à la température de 40 degrés (4 à 6 volts).

[Voir aussi la galvanoplastie du cadmium, 5e partie, § 179].

103. Préparation de l'aluminium. On obtient de l'aluminium par l'électrolyse des bains suivants :

1. Chlorure double d'aluminium et de sodium fondu dans un creuset de porcelaine avec diaphragme, une électrode en charbon et l'autre en platine. L'aluminium se dépose avec du sel marin sur la lame de platine; le chlore avec un peu de chlorure d'aluminium se dégage dans le vase poreux qui contient l'électrode positive (10 volts).

2. Solution de cyanure de potassium contenant de l'hydrate d'alumine, préparée en dissolvant de l'alumine hydratée fraichement précipitée dans une solution bouillante de cyanure de potassium.

3. Solution d'alun chauffée à 60° (6 volts).

4. Solution de chlorure double d'aluminium et de potassium.

5. Solution d'alun additionnée d'acide tartrique. L'acide sulfurique doit être neutralisé par de l'acide tartrique à mesure qu'il se produit (4 volts).

6. Solution saturée de sulfate d'aluminium séparée d'une solution saturée de chlorure de sodium par un vase poreux.

Il se forme du chlorure double qui est décomposé (6 à 7 volts).

7. Solution concentrée et chaude (65°) de sulfate d'aluminium additionnée d'un peu d'acide sulfurique (3 à 8 volts).

Digitized by Google

8. Solution de chlorure double d'aluminium et d'ammonium (anode en aluminium et cathode en cuivre).

9. Mélange fondu de fluorure d'aluminium et de fluorure de potassium dans un creuset en U. Les électrodes, séparées par une cloison poreuse, sont en charbon.

L'anode est recouverte de silicate d'aluminium en pâte, desséché, qui est décomposé par le fluor en donnant du fluorure de silicium. Celui-ci se dégage avec l'oxyde de carbone provenant de la réduction du silicate par le charbon de l'anode. L'aluminium du silicate, qui se dissout à l'état de fluorure, alimente le bain (?).

[Voir aussi la galvanoplastie de l'aluminium, 5e partie, § 178, et les procédés industriels d'extraction, 8e partie].

104. Préparation du gallium. On obtient du gallium par l'électrolyse des bains suivants :

1. Solution d'oxyde de gallium dans la potasse caustique avec des électrodes en platine (10 à 11 volts).

2. Solution ammoniacale de sulfate de gallium.

105. Préparation du tungstène. On obtient du tungstène par l'électrolyse, avec une anode en charbon et une cathode en platine, du tungstate de sodium fondu dans un creuset de porcelaine (3 volts).

106. Préparation du manganèse. L'électrolyse des sels de manganèse donne presque toujours du peroxyde hydraté. Aussi la préparation du manganèse métallique *isolé*, par l'électrolyse, présente-t-elle peu d'intérêt. Ce métal est d'ailleurs employé uniquement à l'état d'alliage avec le fer et avec le cuivre et se prépare par les modes de réduction ordinaires.

On peut fabriquer aux creusets Cowles, Héroult, des ferromanganèses et des cupromanganèses, en y traitant un mélange de peroxyde avec le fer ou le cuivre. [Voir 8e partie].

107. Préparation du chrôme. On obtient du chrôme en opérant comme suit :

Digitized by Google

Un creuset de charbon contenant de l'acide chlorhydrique et placé dans un bain-marie forme le pôle positif de la pile. Au centre du creuset est placé un petit vase poreux contenant une solution aqueuse de chlorure chromique avec un peu de chlorure chromeux. On plonge dans cette solution une lame de platine formant pôle négatif. On doit opérer avec un courant intense. Le chrôme ainsi précipité ressemble au fer.

108. Préparation du fer. On obtient du fer par l'électrolyse des bains suivants :

1. Solution saturée de 2 parties de sulfate ferreux et 1 partie de chlorure d'ammonium.

2. Solution de chlorure double de fer et d'ammonium à laquelle on ajoute un peu de glycérine pour retarder l'oxydation par l'air. — Le dépôt occlut 250 fois son volume d'hydrogène.

3. Mélange de chlorure et de sulfate ferroso-ammoniques en solution très concentrée, avec un courant modéré, — dépôt cassant.

4. Solution de sulfate ferreux additionnée d'acide citrique et de citrate d'ammonium.

5. Solution très concentrée, très pure et neutre de sulfate ferreux, — le dépôt est très brillant, très bon conducteur et contient 13 fois son volume d'hydrogène.

6. Solution de sulfate ferreux et de sulfate de magnésium rendue neutre par du carbonate de magnésium, — dépôt gris clair, très dur et très cassant.

Ces moyens de production du fer présentent peu d'intérêt, comparés aux modes ordinaires de fabrication, sauf pour le ferrage et l'aciérage.

[Voir la galvanoplastie du fer, 5e partie, § 175].

109. Préparation du nickel. On obtient du nickel par l'électrolyse des bains suivants :

1. Chlorure double de nickel et d'ammonium.

2. Bain composé de :

Digitized by Google

Eau	60 parties
Chlorure d'ammonium.	24 —

saturée d'hydrate de nickel fraichement précipité puis filtré.

3. Sulfate de nickel rendu neutre par un peu d'ammoniaque. On sature l'acide sulfurique provenant de la réduction par de l'oxyde de nickel mis au fond du vase ou par un peu d'ammoniaque qu'on ajoute de temps en temps.

4. Sulfate double de nickel et d'ammonium.

5. Solution de séléniate de nickel additionnée d'ammoniaque et rendue ainsi légèrement bleuâtre, avec anode en nickel (1 $\frac{1}{2}$ volt).

[Voir aussi le nickelage, 5e partie, § 129].

110. Préparation du cobalt. On obtient du cobalt par l'électrolyse des bains suivants :

1. Bain composé de :

Chlorure d'ammonium	20 parties
Chlorure de cobalt	40 —
Eau	100 —

avec cathode en cuivre ou laiton (2 volts).

2. Solution concentrée de chlorure de cobalt neutralisée par l'ammoniaque et maintenue neutre par addition d'ammoniaque au cours de l'opération.

3. Solution neutre de sulfate double de cobalt et d'ammonium, avec anode en cobalt ou en platine.

[Voir aussi le cobaltage, 5e partie, § 180].

111. Préparation du cuivre. [Voir le cuivrage, 5e partie, § 157, et les procédés industriels d'extraction, 8e partie].

112. Préparation du mercure. On obtient du mercure par l'électrolyse des solutions mercuriques.

Le métal obtenu est souvent mélangé à des sels basiques. On traite le mercure, pour le débarrasser des poussières, oxydes, matières grasses et en général de toute substance non amalgamée en le versant dans l'eau courante, le reliant par

Digitized by Google

un cylindre en fer au pôle négatif d'une source d'électricité et complétant le circuit par une anode en cuivre plongée dans l'eau. Les impuretés sont entraînés vers l'anode.

113. Préparation du plomb. On obtient du plomb par l'électrolyse des bains suivants :

1. Solution d'acétate de plomb.
2. Dissolution d'hydrate de plomb dans du cyanure de potassium.

Le plomb est fréquemment obtenu à l'état d'oxyde par l'électrolyse.

[Voir aussi le plombage, 5e partie, § 172, le procédé de raffinage Keith, 7e partie, et les modes d'extraction industriels, 8e partie].

114. Préparation de l'étain. On connait des moyens de préparation de l'étain en beaux cristaux, qui ne présentent guère d'intérêt au point de vue industriel.

On obtient de l'étain par l'électrolyse du stannate de potasse avec électrodes en étain, comme pour le zinc (Burghardt).

[Voir aussi l'étamage, 5e partie, § 176].

115. Préparation de l'argent. On obtient de l'argent par l'électrolyse des bains suivants :

1. Fluosilicate d'argent.
2. Solution d'azotate d'argent neutre ou ammoniacal.
3. Solution de chlorate d'argent.
4. Solution de fluorure d'argent.
5. Eau acidulée tenant en suspension du chlorure d'argent.
6. Chlorure d'argent fondu.
7. Sulfure d'argent fondu.

[Voir aussi l'argenture, 5e partie, § 142, et le procédé Body pour l'extraction de l'or, 8e partie, historique].

116. Préparation de l'or. On obtient de l'or par l'électrolyse d'une solution aussi neutre que possible et très concentrée de chlorure d'or.

[Voir les bains pour la dorure, 5e partie, § 151, et le procédé Body, 8e partie, historique].

Digitized by Google

117. Préparation du platine. [Voir la galvanoplastie du platine, 5e partie, § 170].

118. Préparation de l'iridium. On obtient de l'iridium par l'électrolyse, au moyen d'un fort courant, du sulfate double d'iridium et de sodium neutralisé exactement.

119. Préparation de l'osmium. On obtient de l'osmium par l'électrolyse d'une solution d'acide osmique additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique.

120. Préparation du rhodium. On obtient du rhodium par l'électrolyse d'une solution de chlorure double de sodium et de rhodium.

121. Préparation du palladium. On obtient du palladium par l'électrolyse d'une solution de chlorure double d'ammonium et de palladium exactement neutre.

[Voir aussi la galvanoplastie du palladium, 5e partie, § 171].

Digitized by Google

CINQUIÈME PARTIE

GALVANOPLASTIE

CHAPITRE Ier.

Ustensiles employés dans la galvanoplastie.

122. Définition de la galvanoplastie. La galvanoplastie, dans son acception la plus large, est l'ensemble des opérations qui ont pour but de *reproduire* ou de *revêtir* un objet par le courant électrique. Elle sert en effet, soit à reproduire des gravures typographiques et des œuvres artistiques, soit à recouvrir d'une couche métallique quantité d'objets usuels ou décoratifs.

123. Historique. Jacobi, qui inventa la galvanoplastie en 1839, avait pour but unique la reproduction des médailles et des œuvres d'art par le dépôt sur la surface de ces objets d'un métal non adhérent formant un moule négatif qui servait ensuite pour tirer les épreuves positives.

Peu après (1840), l'argenture fut inventée par Richard Elkington. Actuellement une des branches les plus importantes de la galvanoplastie est le nickelage. Cette dernière industrie, au lieu de rester, comme l'argenture, qui exige une immobilisation de capital considérable, monopolisée par quelques maisons puissantes, telles que MM. Elkington en Angleterre et MM. Christofle & Cie en France, s'est rapidement répandue. Elle n'est pas seulement pratiquée par les nickeleurs de profession; on la trouve dans un grand nombre d'ateliers de

Digitized by Google

construction où elle sert à revêtir de nickel les pièces de machines.

124. Les deux classes d'appareils employés en galvanoplastie. Les appareils spéciaux employés en galvanoplastie peuvent être divisés en deux classes.

Dans les appareils de la première classe, le bain et le générateur du courant ne font qu'un. Le précipité métallique se produit à l'intérieur de l'élément voltaïque lui-même. C'est le *bain simple.*

Les appareils de la seconde classe sont complètement indépendants de la source; ils y sont reliés par des conducteurs métalliques.

Le bain simple (qui n'est rien autre qu'un élément voltaïque) n'est applicable en grand qu'à la précipitation du cuivre de sa solution de sulfate. Il a surtout pour inconvénient d'être forcément de dimensions restreintes et de ne pas permettre de ralentir ou d'accélérer le dépôt en modifiant en conséquence l'intensité du courant. Ici, l'objet à revêtir forme l'électrode positive et est entouré par le liquide contenant le métal à précipiter.

125. Appareil de Jacobi. S'il s'agit d'obtenir un dépôt de cuivre, par exemple, l'appareil se compose (fig. 3) d'une cuve en bois doublée intérieurement de plomb ou de gutta-percha, dans laquelle se trouve une solution de sulfate de cuivre et une ligne de vases poreux V contenant de l'acide sulfurique dilué et une lame de zinc.

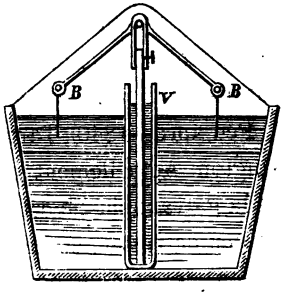


Fig. 3.

Tous ces zincs sont mis en relation avec des barres métalliques B auxquelles on relie les objets à recouvrir, qui doivent naturellement être conducteurs.

La solution est d'ailleurs maintenue à saturation, grâce à

Digitized by Google

des sacs de toile contenant des cristaux de sulfate de cuivre et qui s'y trouvent immergés d'une manière permanente.

L'appareil n'est donc autre chose qu'un élément Daniell dont les deux électrodes sont reliées par un conducteur très court et dans lequel *on utilise le courant intérieur*. Quand on veut recouvrir d'un seul côté des surfaces planes ne présentant pas des saillies trop profondes ni des reliefs trop accentués, on couche cette surface sur le fond du vase et l'on remplace le vase poreux ordinaire en terre dégourdie par un bocal en verre ouvert supérieurement et dont le fond est fermé par une membrane poreuse (morceau de vessie, de peau ou de papier-parchemin) (1). La surface à revêtir est reliée au zinc par un fil conducteur dont la partie en contact avec le liquide est protégée par de la gutta-percha pour éviter qu'elle se recouvre de métal inutilement. Le vase de verre est suspendu de façon à ce que la distance entre la cloison poreuse et la surface à revêtir soit d'au moins $0^m,04$.

126. Appareils ordinaires. Les appareils de la seconde classe se composent de bocaux ou de vases imperméables quelconques. Au-dessus du vase courent deux tiges métalliques indépendantes : l'une est reliée au pôle négatif du générateur d'une part et d'autre part aux objets à revêtir ; l'autre communique d'une part avec la borne positive de la source et d'autre part avec l'anode, qui est généralement une plaque du métal de la solution.

Ainsi, pour les opérations en grand, on se sert (fig. 4) de caisses en bois assemblées extérieurement par des boulons et protégées intérieurement par un revêtement de gutta-percha, ayant comme section horizontale $1^m,80 \times 0^m,90$ et $0^m,90$ de hauteur.

Si l'on veut faire de l'argenture, par exemple, à des distances

(1) Le papier-parchemin se prépare aisément en plongeant de bon papier à impression fort, non collé, pendant un quart de minute à une demi-minute, dans un mélange froid de deux volumes d'acide sulfurique concentré et d'un volume d'eau.

Digitized by Google

de $0^m,30$ à $0^m,60$ se trouvent suspendues des plaques d'argent A et dans les intervalles les objets à argenter.

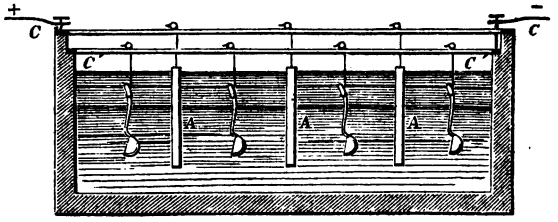


Fig. 4.

Sur le bord de la cuve, sont disposés deux cadres en cuivre indépendants C C'. Sur les longs côtés de ces cadres sont placées des traverses également en cuivre, auxquelles on suspend, d'une part les anodes en argent formées de plaques d'une largeur égale à celle de la cuve et qui se trouvent ainsi en relation avec la borne positive; d'autre part, au moyen d'un mince fil de laiton, les objets à argenter qui sont ainsi reliés à la borne négative.

127. Appareils pour revêtir les petits objets. Pour nickeler les petits objets à bon marché, on les enfile sur un fil de cuivre en les séparant par de grosses perles de verre et l'on agite constamment ces colliers pendant l'opération.

Si les pièces sont de très petites dimensions, on les place en couche mince sur une spirale de laiton reliée au pôle négatif, disposée au fond d'un crible en grès à anse plongé dans le bain et que l'on agite constamment. Quand le bain est peu conducteur, comme dans le cas des bains de nickel. on peut tenir l'anse de la passoire d'une main et l'anode de l'autre. Dans ce cas, pour aller plus vite, on chauffe le bain préalablement.

128. Ustensiles accessoires. Quand nous aurons cité les cribles en grès à anse, dont on se sert pour décaper les petits objets et les brosses pour nettoyer les surfaces à métalliser, nous aurons passé en revue les ustensiles spéciaux du galvanoplaste.

Digitized by Google

CHAPITRE II.

Nickelage.

129. Quelques propriétés du nickel. Le nickel est soluble dans les acides sulfurique, azotique et chlorhydrique. Il résiste remarquablement bien aux émanations sulfureuses. Certaines substances alimentaires, telles que la bière, la moutarde, le thé, altèrent profondément sa couleur ; le nickelage des objets de cuisine n'est donc pas à conseiller.

130, Qualités d'un bon nickelage. Un bon nickelage doit être blanc et solide. Ces deux qualités dépendent :

1. De la préparation des bains.
2. De l'intensité et de la force électromotrice du courant.
3. Du traitement que l'on fait subir aux objets avant, pendant et après l'immersion dans le bain.

131. Préparation du bain. La première condition pour obtenir un bon bain de nickelage est d'employer des sels de nickel très purs et de l'eau distillée, ou du moins de l'eau de pluie.

On fait usage d'un grand nombre de formules pour la composition des bains de nickel.

L'une d'elles est à base de chlorure ; toutes les autres à base de sulfate.

1. Préparer une solution de chlorure :

Nickel pur . . . . . 135 gr.
Acide chlorhydrique.

Eviter tout excès d'acide et chauffer doucement.

Ajouter à la solution :

Digitized by Google

Eau froide 2lit.,25

Ammoniaque jusqu'à neutralisation.

Dissoudre d'autre part dans l'eau :

Sel ammoniac . . . . 70 gr.

Mélanger les deux solutions, étendre d'eau jusqu'à 10 litres ; filtrer ou décanter après repos (Bain de chlorure ; Adams 1869)

2. D'une part :

Nickel pur. . . . . 135 gr.

Acide sulfurique + 2 fois son poids d'eau

Chauffer jusqu'à dissolution complète ; ajouter de l'*eau* et neutraliser par l'*ammoniaque*.

D'autre part :

Carbonate d'ammoniaque . . . . . 70 gr.

Acide sulfurique pour obtenir une liqueur neutre.

Mélanger les deux solutions ; porter à 10 litres ; filtrer ou décanter après repos (Adams).

3. Dissoudre :

Sulfate double de nickel et d'ammoniaque 1 kilog.

Eau chaude . . . . . 10 litres

Filtrer (Gaiffe, Elmore).

4. D'une part, solution dans l'eau chaude de

Sulfate double de nickel et d'ammoniaque 400 gr.

D'autre part, solution dans l'eau chaude de

Carbonate d'ammoniaque. . . . . 300 gr.

Verser peu à peu la seconde solution dans la première jusqu'à neutralisation ; porter à 10 litres (Roseleur).

5. Opérer comme pour le bain 4 avec deux solutions :

l'une de sulfate de nickel . 1 kilog.

l'autre de bisulfite de soude 1 kilog.

Porter à 20 litres (Pfanhauser).

6. Opérer comme pour le bain 4 avec deux solutions :

l'une de sulfate de nickel . 1 kilog.

l'autre de sel ammoniac . 1 kilog.

Porter à 20 litres (Pfanhauser).

7. Dissoudre dans l'eau :

Digitized by Google

Sulfate de nickel . . . 2 kilog.
Sel ammoniac . . . . 1 kilog.
Acide citrique . . . . 100 gr.

Chauffer à l'ébullition, puis essayer au papier de tournesol. S'il rougit, neutraliser par l'ammoniaque; porter ensuite à 50 litres (J. Weiss).

8. Dissoudre dans 10 litres d'eau :

Sulfate de nickel . . . 270 gr.
Citrate de nickel . . . 200 gr.

Chauffer à l'ébullition, ajouter :

Acide benzoïque . 70 gr. (Powell).

« Le dépôt de nickel n'est beau et résistant que s'il est » déposé dans un bain neutre ou presque neutre. Dès que » l'ammoniaque est à l'état libre dans un bain ammoniacal, le » dépôt devient grisâtre et cassant. Si l'on évite son dégage- » ment, le dépôt reste homogène et brillant. La présence de la » soude ou de la potasse produit le même effet mais, à l'état de » sels neutres, ils sont sans influence sur le dépôt. » (Bouilhet).

Si le bain est alcalin, la couleur du dépôt sera foncée; s'il est légèrement acidulé, le dépôt aura une belle couleur blanche. La densité du bain doit être comprise entre 8° et 18° Beaumé; au-dessous de 8°, le dépôt est trop lent, au-dessus de 18°, des sels de nickel se déposent en cristaux sur les anodes et sur les parois du vase.

Un bain trop alcalin donne une boue qui communique au dépôt une couleur jaunâtre d'un fort mauvais effet. Un bain trop acide conserve au dépôt sa blancheur, mais en diminue l'adhérence au point que la couche métallique peut s'exfolier.

Aussi, l'opérateur doit-il essayer ses bains chaque matin et ne les mettre en train qu'après les avoir amenés à un état de faible acidité tel que le papier de tournesol prenne une coloration violet-rouge légère.

Il est préférable, en effet, de commencer avec un bain à

Digitized by Google

réaction un peu acide et dont l'acidité dépend d'ailleurs, comme nous le verrons, de la nature des anodes.

Il faut, autant que possible, que la main plongée dans le bain n'éprouve pas une impression de froid et que le bain conserve une température uniforme. S'il se refroidissait, on peut toujours en chauffant à part une petite quantité du liquide, ramener le bain à la température convenable.

132. Des anodes. Les nickeleurs font usage d'anodes *insolubles*, en platine ou en charbon, ou d'anodes *solubles*, en barres laminées dont la constitution physique est plus uniforme que celle des plaques fondues et favorise ainsi une dissolution plus régulière du métal. Jusqu'ici, malgré son prix élevé, le platine doit être préféré au charbon. Le platine dure indéfiniment et conserve toujours sa valeur ; le charbon se désagrège au bout d'un certain temps, ce qui est loin de favoriser un dépôt uniforme. On doit donc souvent le remplacer. Toutefois, grâce aux progrès réalisés par les fabricants de charbons artificiels, on peut espérer pouvoir prochainement supprimer le platine.

Ainsi que nous l'avons vu, les anodes insolubles exigent une dépense d'énergie plus considérable, puisque le travail absorbé par la décomposition du sel n'est pas compensé par la dissolution dans le bain d'une partie équivalente de métal, ce qui a lieu lorsqu'on fait usage d'anodes en nickel.

Mais la nature des anodes a une influence très grande sur la composition du bain au cours de l'opération. Avec des anodes en nickel, le bain devient de plus en plus alcalin ; on doit y remédier par une addition d'acide citrique, sinon la liqueur se trouble par la précipitation d'un oxydule de nickel jaune.

Avec des anodes insolubles, la solution devient de plus en plus pauvre en métal et de plus en plus riche en acide ; on doit y remédier par une addition de carbonate de nickel, sinon le dépôt manquera d'adhérence.

Digitized by Google

Le remède à ce changement de composition du bain est facile à trouver. Il suffit de faire usage tout à la fois d'anodes solubles et d'anodes insolubles. On arrivera à proportionner convenablement leur nombre par tâtonnement, en commençant avec 2 anodes insolubles pour 1 anode soluble, qui est approximativement la proportion convenable pour obtenir la constance du bain.

Les anodes sont suspendues dans le bain au moyen de fils de nickel de $0^m,002$ de diamètre; si l'on employait pour ces fils de suspension un autre métal soluble, il faudrait avoir soin de ne pas les immerger dans le bain.

133. Surface des anodes. Un certain nombre de nickeleurs emploient des surfaces d'anodes égales à celle des objets à nickeler; mais, étant donné que le nickel se dissout assez difficilement, il est préférable d'augmenter un peu cette proportion.

Lorsqu'on veut recouvrir de grands objets sphériques ou cylindriques, on fera bien, pour assurer un dépôt égal sur toute la surface, de placer autour de l'objet une série d'anodes reliées entre elles.

Si les générateurs sont des piles, on s'arrangera le plus possible pour que la surface totale des objets à nickeler soit égale à la surface totale du zinc des éléments employés.

Quant à la surface d'anodes pour un bain de dimensions données, les indications sont assez variables. Ainsi M. Sprague préconise 85 et M. Pérille 40 décimètres carrés de surface d'anodes pour 100 litres de solution de nickel.

134. Bains auxiliaires. Les pièces, avant d'être livrées au nickeleur, doivent subir une préparation qui exige un certain nombre de bains. Les voici :

Bain de décapage.

Acide sulfurique . . .	$\frac{1}{4}$ litre.
Eau chaude	10 litres.

Surtout employé pour la fonte brute.

Bain de potasse.

Digitized by Google

Potasse.	1 part.
Eau.	10 —

Pour s'en servir, il faut l'exciter en le chauffant. On dispose pour cela au fond de la cuve un serpentin en fer, dans lequel on pourra admettre la vapeur.

Bain de cyanure.

Cyanure de potassium .	1 part.
Eau.	20 —

On en fait usage pour enlever de la surface des pièces de cuivre ou de laiton les traces d'oxyde qui ont pu s'y former après nettoyage.

Bain de blanc.

Acide nitrique. . . .	1 lit.
Acide sulfurique . . .	2 —
Suie calcinée	1 décil.
Sel gris.	1 —

On remue le tout en évitant de respirer les vapeurs qui s'en dégagent et en se garant des projections amenées par le bouillonnement. On ne se sert de ce bain que six heures après sa préparation et l'on a soin de le raviver tous les huit jours. Le bain de blanc remplace le bain de cyanure, qui coûte cher et n'est pas sans danger.

Bain d'acide chlorhydrique.

Acide chlorhydrique . .	1 lit.
Eau.	5 —

Ce bain remplace le bain de cyanure, pour les pièces de fer ou d'acier.

Bain de cuivre au trempé.

Sulfate de cuivre en cristaux	100 gr.
Eau	10 lit.
Acide sulfurique	100 gr.

On verse l'acide sulfurique dans la solution de sulfate.

Digitized by Google

Il sert à donner à certaines pièces un revêtement de cuivre avant le nickelage.

Bain de cuivrage pour le zinc.

Acétate de cuivre cristallisé.	200 gr.
Carbonate de soude . . .	200 »
Bisulfite de soude cristallisé.	200 »
Cyanure de potassium . .	300 »
Eau distillée	10 lit.

Avant de l'employer, on doit le faire bouillir.

135. Préparation des pièces à revêtir. La préparation des pièces à nickeler comprend deux ou trois opérations, selon le fini du travail que l'on a en vue. Ce sont :

Le polissage, — le dégraissage, — le décapage.

Quand on nickelle les objets bruts pour obtenir une surface grossière, le polissage est supprimé.

Polissage. Si l'on veut obtenir une belle surface, le polissage préalable doit être très soigné. L'aspect final de la pièce dépend de son degré de poli avant la mise au bain.

Les objets en métal dur (acier, etc.) sont adoucis au moyen de roues en émeri, puis de disques de cuir saupoudrés de sable ; on enlève ainsi, s'il y a lieu, les traces de la lime. Puis on passe la pièce adoucie à la chaux vive en poudre fine.

Les objets en métal doux (laiton, cuivre, etc.) sont achevés à l'aide d'une brosse circulaire, composée d'un grand nombre de rondelles de calicot serrées par des disques de cuir et retenues par des vis. (Elmore).

Les polisseurs viennois se servent de disques en bois de tilleul, garnis de cuir et enduits de glu saupoudrée de poudre à polir et, pour le polissage fin, de disques de $0^m,30$ de diamètre, tournant à 3000 tours par minute, formés de plusieurs épaisseurs de drap, enduits d'huile stéarique et saupoudrés de chaux fine. (Pfanhauser).

On peut aussi faire usage, comme machine spéciale à polir,

Digitized by Google

d'une courroie sans fin chargée d'émeri et disposée pour pouvoir être tendue à volonté.

Dégraissage. Le dégraissage se fait en passant les objets dans une lessive bouillante de potasse ou de soude caustique, ou en les suspendant par des fils dans un vase en fer rempli aux trois quarts de benzine, muni d'un couvercle à fermeture hermétique ; les objets y sont remués pendant l'immersion.

La durée de l'immersion dans la potasse ou la soude caustique varie avec le métal des objets à dégraisser. L'acier, le fer, le laiton peuvent y séjourner jusqu'au moment où ils devront être brossés à la pierre ponce avant la mise au bain. L'étain, les pièces soudées à l'étain et le métal anglais ne peuvent y séjourner que quelques minutes : la potasse attaque le métal. L'objet ainsi dégraissé est rincé à l'eau bouillante, frotté avec une brosse dure et de la pierre ponce ou de la brique finement pulvérisée, lavé encore à l'eau, puis plongé quelques instants dans la solution tiède de cyanure de potassium pour enlever la mince couche d'oxyde qui a pu se former. Puis on lave à plusieurs eaux et l'on évite le plus possible de laisser sécher à l'air.

Pour les objets en fer, fonte ou acier, il est bon d'interposer entre le dégraissage et l'immersion dans le bain de cyanure, un léger décapage à l'acide sulfurique étendu.

Pour toutes ces manipulations, et jusqu'à ce que, après leur sortie du bain ils ont été passés à la sciure chaude, on attache les objets à des fils de cuivre et on les manœuvre à l'aide d'un crochet ou on les touche par l'intermédiaire d'un chiffon. C'est le seul moyen de ne pas laisser sur les surfaces des taches graisseuses.

On fera bien de ne supprimer que le moins possible des détails que nous venons d'exposer.

Voici au surplus deux méthodes particulières qui donnent d'excellents résultats :

Méthode suivie par M. Gaiffe. Frotter les pièces avec une brosse trempée dans une bouillie chaude de blanc d'Es-

Digitized by Google

pagne, d'eau et de carbonate de soude. Le dégraissage est parfait lorsque les pièces se mouillent facilement à l'eau ordinaire.

Pour décaper le cuivre et ses alliages, il suffit de les tremper quelques secondes dans un bain composé de 10 lit. d'eau et 1 kilog. d'acide azotique. Pour les pièces brutes, il faut un bain plus énergique, composé de 2 parties d'eau, 1 partie d'acide azotique et 1 partie d'acide sulfurique.

Pour décaper le fer, l'acier et la fonte, il faut plonger les pièces dans le bain d'acide sulfurique étendu, jusqu'à ce qu'elles prennent un ton gris uniforme. On les frotte ensuite avec de la poudre de pierre ponce mouillée, qui met le métal à nu. Quand les pièces sont brutes, elles doivent séjourner quatre heures dans le bain de décapage puis être frottées avec de la poudre de grès bien tamisée et mouillée. On recommence les deux opérations jusqu'à disparition complète de la couche d'oxyde.

Méthode suivie par M. Pérille pour les objets en acier poli, fonte ordinaire et fonte malléable polie.

1. Brosser les pièces au pétrole, à l'essence de térébenthine ou à la benzine, puis essuyer dans la sciure.

2. Accrocher les pièces séparément et les plonger dans un bain de potasse d'Amérique en ébullition, pendant quinze minutes environ ; puis bien rincer.

3. Brosser légèrement les pièces sur toutes leurs faces dans un lait de chaux, puis rincer.

4. Brosser légèrement les pièces avec de la pierre ponce en poudre, puis rincer et secouer pour égoutter, en tenant toujours les pièces par les crochets.

5. Tremper vivement au bain de blanc, de manière que la pièce n'y séjourne qu'une ou deux secondes ; puis rincer.

M. Pérille prépare les pièces de cuivre comme celles de fonte et d'acier, avec les petites variantes suivantes :

1. Ne laisser les pièces dans la potasse que quelques minutes ;

Digitized by Google

2. Ne pas poncer les pièces susceptibles d'être dépolies ou rayées par la pierre ponce ou par la brosse à poncer;

3. Dans le cas où les pièces sont à peine polies, les passer rapidement dans l'acide nitrique pur et de là les tremper au bain de blanc. On obtient par l'acide un décapage mat que le bain de blanc fait briller.

Pour les pièces de fonte à l'état brut, n'ayant reçu aucun poli, M. Pérille conseille quelques opérations particulières qui lui ont donné des résultats fort satisfaisants. En voici le résumé :

1. Plonger les pièces dans un bain de décapage ordinaire pour blanchir la fonte et passer à l'eau;

2. Présenter les pièces à une brosse en fer circulaire montée sur deux pointes et animée d'un mouvement rapide (environ 1200 tours par minute) et employer de la ponce liquide au contact pour bien nettoyer la pièce. Rincer comme il est indiqué après chaque manipulation;

3. Passer les pièces dans un bain de cuivre au trempé, afin de les mettre immédiatement à l'abri de l'influence atmosphérique; sécher ensuite en passant à l'eau et à la sciure chaude.

136. Distance entre les anodes et les objets à revêtir. La distance entre les anodes et les objets à nickeler dépend de la surface de ceux-ci. Si les surfaces sont à peu près plates, un écart de $0^m,10$ suffit; si elles présentent des reliefs assez accentués, cet écart doit être porté selon le cas à $0^m,15$, $0^m,20$ et jusque $0^m,30$.

137. Conduite de l'opération. Un bain de nickel développe un courant inverse qui est surtout bien accentué quand les pièces à nickeler sont en fer. Il peut arriver que ce courant secondaire soit assez fort, non seulement pour diminuer notablement l'intensité du courant principal, mais pour l'équilibrer et même, comme disent les praticiens, pour renverser la polarisation. On fera donc bien de donner au courant principal une force électromotrice suffisante et de s'assurer que le courant résultant marche toujours dans le même sens, soit en inter-

Digitized by Google

posant dans le circuit un galvanomètre qui sera l'objet d'une attention de chaque instant, soit en faisant usage d'un brise-courant, si la surveillance ne pouvait s'exercer d'une façon aussi continue.

Pour éviter l'attaque par le liquide des objets à revêtir, attaque qui pourrait nuire au poli des surfaces, on s'arrange de façon à faire passer le courant dès que la pièce est plongée dans le bain ; le mieux est de fermer le circuit par l'immersion de l'objet à nickeler.

Les mêmes fils de cuivre qui ont servi à manœuvrer la pièce pendant le dégraissage servent à la suspendre dans le bain. Pour les pièces de plomb, d'étain et même de fonte de fer, on fera bien d'employer plusieurs fils de suspension ; on sera plus sûr ainsi d'obtenir un dépôt uniforme.

De temps en temps, on débarrasse les fils de suspension de la couche de nickel qui les recouvre bientôt et qui les rend cassants, en les passant dans un bain composé de

Acide citrique . . .	2 part.
Acide sulfurique . .	1 —
Eau	4 —

puis en leur faisant subir un recuit. Pour obtenir un bon dépôt, il faut prendre les précautions suivantes :

1. Eviter l'appauvrissement du bain dans le voisinage des objets immergés, soit en remuant ceux-ci à la main, soit en disposant dans le liquide un agitateur mécanique.

2. Disposer les choses pour que chaque pièce soit placée entre deux anodes au moins ; sans cette précaution, l'un des côtés serait moins recouvert que l'autre, à cause de la conductibilité faible des solutions de nickel. Lorsqu'on traite des objets portant des cavités, des rainures, etc., comme les pièces de fonte en général, il est nécessaire, pour obtenir une belle surface, de les cuivrer préalablement.

3. L'objet à revêtir doit être examiné de temps en temps pendant l'opération. Il arrive que le métal ne prend pas bien

Digitized by Google

partout; certaines places restent noirâtres. On doit alors retirer la pièce du bain et frotter les taches avec de la poudre à polir ou au moyen de gratte-bosses à fil d'acier sur le tour.

4. Si l'on avait à nickeler exceptionnellement une pièce de grandes dimensions par rapport aux anodes ou qui serait fouillée trop profondément, on devrait la maintenir à une distance des anodes de $0^m,30$ et entourer l'opération d'une surveillance spéciale; parfois, on devra introduire dans les cavités trop profondes, une électrode en charbon ou en nickel reliée au pôle négatif.

5. On répartira les objets entre les anodes le plus régulièrement possible, en évitant tout recouvrement d'une pièce par une autre, auquel cas le dépôt ne se ferait pas aussi bien sur les deux surfaces en regard.

6. En entourant l'opération de tous les soins possibles, on arrive à déposer 2 gr. de nickel par décim. car., ce qui correspond à une couche de $\frac{1}{40}$ de millimèt. environ. Si l'on voulait obtenir une couche plus épaisse, il serait nécessaire de faire le dépôt en plusieurs fois, en séparant deux remises au bain successives par un polissage. Sans cette précaution, le dépôt s'exfolie en larges écailles quand on donne le dernier coup aux objets avant de les livrer et parfois même sans qu'on y touche. Alors tout est à recommencer.

Un dépôt de 2 gr. par décim car. suffit d'ailleurs presque toujours, grâce à la dureté du nickel.

On laisse les objets au bain un temps variable avec l'épaisseur du dépôt à obtenir et la puissance de la source électrique.

Si l'on fait usage d'une machine Gramme, un quart d'heure suffit pour les objets peu sujets à se détériorer par le frottement; une demi-heure pour les objets de quincaillerie ordinaire; une heure au maximum pour les pièces à soigner tout spécialement. Si l'on emploie des piles, deux heures pour une bonne couche moyenne, cinq heures pour une couche épaisse.

7. Plusieurs praticiens préconisent un courant à potentiel

Digitized by Google

plus élevé au commencement de l'opération. Aussitôt que la surface de la pièce est blanchie, ils diminuent la force électromotrice et arrêtent dès que l'on voit quelques bulles de gaz monter à la surface du bain. M. Sprague indique 5 volts pour commencer et 1 volt pour finir. Il faut en effet au début un dépôt énergique, pour obtenir l'adhérence voulue entre le nickel et le métal à revêtir, mais ce résultat obtenu, il est préférable de réduire la force électromotrice à son minimum ou à peu près, pour éviter la production d'hydrogène, qui tendrait à s'interposer entre les molécules du dépôt en le rendant poreux et écailleux.

8. Les objets sont généralement retirés du bain dès que le dépôt est devenu gris bleuâtre.

138. Traitement au sortir du bain. En sortant du bain, les pièces doivent être *rincées* à l'eau froide puis à l'eau chaude, *passées à la sciure chaude, polies* avec de la chaux ou du rouge d'Angleterre et finalement *séchées* à l'étuve.

Cette dernière opération est surtout nécessaire quand les pièces sont en métal facilement oxydable (fer, fonte, acier) ou présentent des creux difficiles à atteindre. On prévient encore plus efficacement l'oxydation en les faisant bouillir dans l'huile.

Le polissage des pièces nickelées est assez difficile et souvent négligé à cause de la dureté de la couche de nickel.

On doit préalablement faire un nettoyage soigné au moyen de brosses en soie de cochon animées d'un mouvement de rotation rapide ; puis on frotte avec une bouillie de craie. On se sert ensuite de disques de feutre saupoudrés de chaux très fine ou de rouge dur et, pour finir, d'un disque de laine. Les pièces ainsi traitées présentent une belle surface blanche miroitante. On les lave à grande eau pour enlever les traces de poudre et de laine, puis on les sèche dans la sciure de bois chaude.

Si les objets présentent des cavités, on polit celles-ci à l'aide d'une véritable toupie rotative garnie de drap et de poudre.

Digitized by Google

Les petits objets sont polis en bloc dans un sac de toile ou un tambour rotatif contenant de la sciure.

139. Renickelage. Les pièces à surface soufflée ou écaillée doivent être retraitées à nouveau après enlèvement de la couche de nickel. Le métal des objets est remis à nu de la façon suivante : On les attache à un fil de cuivre, par lequel on les saisit pour les plonger alternativement dans un bain d'eau bouillante puis dans une solution composée de :

Acide sulfurique . . .	4 lit.
Acide nitrique	500 gr.
Eau	500 »
Nitrate de potasse. . .	500 »

jusqu'à réapparition du métal des pièces. La première immersion dans le bain acide ne doit pas durer plus d'une demi-minute; les suivantes durent de moins en moins à mesure qu'on approche de la fin. Souvent d'ailleurs, il suffit d'une ou de deux immersions. C'est surtout avec les pièces de cuivre ou de laiton que cette opération est délicate ; il faut éviter en effet l'attaque de l'objet lui-même, ce qui altèrerait le poli de la surface.

140. Durée des bains. Les bains employés dans le nickelage peuvent être conservés très longtemps sans altération, à la condition de les couvrir hermétiquement pendant les arrêts en les préservant ainsi des poussières et d'y ajouter de temps en temps, surtout en été, un peu d'eau pour obvier à l'évaporation. L'altération de la solution se manifeste par un des effets suivants :

1. Dépôt de cristaux verts sur les anodes ou sur les parois du bain. — La solution est trop concentrée. On détache les cristaux pour les redissoudre dans de l'eau bouillante et l'on verse la solution dans le bain.

2. Solution brunâtre ou incolore, de bleu verdâtre ou émeraude qu'elle était. — Le bain est sale et n'est plus propre au nickelage.

Digitized by Google

3. Objets nickelés de couleur jaunâtre. — Cette couleur jaunâtre est communiquée aux objets par des sels basiques. La solution est trop alcaline; on la sature au moyen d'un acide faible tel que l'acide citrique.

On peut remédier à cette couleur jaunâtre des objets en les plongeant quelques secondes dans un bain spécial acidulé à l'acide chlorhydrique pur ou à l'acide nitrique, dans lequel ils reçoivent un courant en sens inverse qui dissout les sels basiques et rend au dépôt sa blancheur (Pfanhauser).

Les bains trop sales ou trop vieux sont traités pour en retirer le nickel. On peut :

1. Continuer le nickelage avec des anodes en platine ou en charbon jusqu'à épuisement du bain, en ayant soin de neutraliser de temps en temps l'acide qui se libère continuellement, par une addition de bouillie de craie que l'on répartit bien uniformément dans le liquide.

2. Quand le métal précipité n'est plus assez pur pour donner un revêtement convenable, opérer comme précédemment en remplaçant les pièces à nickeler par des cathodes en charbon. La couche de métal déposée sur les lames de charbon est ensuite dissoute par une immersion dans un bain d'acide nitrique et la solution évaporée à siccité.

3. Précipiter le nickel à l'état de sulfate double ammoniacal, en ajoutant au bain une solution saturée de sulfate d'ammoniaque. Le sel double se précipite si l'on a soin de remuer constamment; on pousse jusqu'à obtenir un liquide incolore.

141. Nickelage du zinc. Il n'est pas possible de nickeler directement les pièces de zinc, à cause de la facilité avec laquelle ce métal se dissout dans les bains de nickelage. Si le bain contient du zinc, les objets noircissent et se recouvrent de stries; il faut le rejeter immédiatement. Pour arriver à pouvoir nickeler le zinc, on le recouvre d'abord d'un dépôt intermédiaire de cuivre [voir le cuivrage § 157] qui s'attachera d'autant mieux que l'objet en zinc aura été mieux

Digitized by Google

poli. On n'a pas toujours recours à cette dernière précaution, mais alors on risque de laisser aux objets une surface poreuse sur laquelle le cuivre s'attachera plus difficilement; les surfaces pourront être tachées. Les pièces de zinc bien cuivrées se nickellent sans difficulté dans les bains ordinaires.

M. Meidinger remplace le cuivrage intermédiaire par une amalgamation, pour éviter la manipulation de bains contenant du cyanure de potassium, ce qui est toujours dangereux. Il prétend aussi obtenir par ce moyen un meilleur nickelage, mais l'amalgamation est une opération délicate et qui doit être bien ménagée, si l'on veut éviter que le zinc ne devienne cassant.

Digitized by Google

CHAPITRE III.

Argenture.

142. Importance de l'argenture. Le dépôt électrochimique de l'argent est l'objet de fabrications importantes. La seule usine de MM. Christofle & Cie de Paris dépose annuellement plus de 6000 kilog. d'argent. Fondée en 1842, elle avait déposé, en 1881, environ 169000 kilog. d'argent, soit une moyenne de 4340 kilog. par année. Si l'on évalue l'épaisseur moyenne du dépôt à 3 gr. par décimètre carré de surface, on trouve que la surface couverte d'argent à cette date par la maison Christofle est d'environ 56 hectares.

D'après M. Bouilhet, la quantité d'argent déposée annuellement par l'électrolyse peut être évaluée pour le monde entier à 125,000 kilog., ce qui représente une valeur d'environ 25 millions de francs.

143. Bains pour l'argenture. De toutes les formules préconisées pour la composition des bains d'argent, les solutions de cyanure d'argent dans du cyanure de potassium seules ne présentent aucun inconvénient. Les autres sels d'argent donnent des dépôts irréguliers, peu adhérents ou d'un vilain aspect.

M. Roseleur indique la formule suivante :

Cyanure de potassium .	500 gr.
Cyanure d'argent . . .	250 »
Eau	10 lit.

Pour préparer ce bain, il faut, comme pour le nickelage, faire usage de produits de premier choix. On aura donc soin de se servir de cyanure de potassium très pur et, pour plus de

Digitized by Google

sûreté, on préparera soi-même le cyanure d'argent comme suit :

Argent vierge . . . . . 250 gr.
Acide nitrique pur à 40 degrés. 500 »

On évapore et on pousse jusqu'à la fusion du nitrate ainsi obtenu qu'on fait ensuite dissoudre dans dix fois son poids d'eau distillée pour obtenir une solution d'où l'on précipite l'argent par l'acide cyanhydrique.

Préparation du bain. Le cyanure d'argent préparé comme nous venons de le voir est délayé dans 10 lit. d'eau et l'on ajoute à cette solution le cyanure de potassium. Le bain doit avoir un degré de concentration suffisant, sinon il est peu conducteur, le dépôt s'effectue plus lentement et les anodes se tapissent bientôt d'une couche grisâtre. Si la quantité de cyanure libre dépassait la moitié du poids de l'argent dissous, l'argent des anodes et même celui qui se trouve déposé sur les objets pourraient être attaqués.

144. Des anodes. Les anodes sont formées de lames d'argent, plongeant tout entières dans le bain (ce qui prévient leur corrosion à la surface du liquide) et suspendues, par des fils de fer ou par des bandes de plomb, à des conducteurs en cuivre argenté. Si l'argeut est impur, les anodes se recouvrent d'une couche de cyanure de cuivre rouge et le dépôt devient moins beau.

On argente surtout les objets en cuivre ou alliages du cuivre tels que le laiton.

145. Préparation des pièces à argenter. La préparation des objets à argenter comprend, outre le *polissage*, qui doit être soigné tout spécialement vu la valeur des objets :

Le dégraissage, le dérochage, le décapage et l'amalgamation.

Dégraissage. On plonge les objets dans une solution bouillante de 1 kilog. de potasse ou de soude caustique dans 10 lit d'eau, puis on les rince à l'eau chaude.

Dérochage. On plonge les pièces dans un bain d'eau acidulée au dixième d'acide sulfurique, puis on rince à l'eau.

Digitized by Google

Décapage. On passe rapidement les objets dans un bain composé de :

Acide azotique à 36 degrés .	10 kilog.
Chlorure de sodium . . .	200 gr.
Noir de fumée	200 »

Puis ils sont rincés et passés daus un bain refroidi composé de :

Acide azotique à 36 degrés .	6 kilog.
Acide sulfurique à 66 » .	8 »
Chlorure de sodium . . .	400 gr.

et de nouveau rincés à plusieurs eaux.

Amalgamation. On plonge les pièces pour quelques secondes dans un bain composé de :

Bioxyde de mercure . . .	100 gr.
Eau	10 lit.
Acide sulfurique pur	

celui-ci en quantité suffisante pour dissoudre le bioxyde de mercure.

En sortant de ce bain, qui doit être limpide, les pièces sont rincées et portées au bain d'argent.

146. Argenture du maillechort. M. Krupp de Vienne, argente le maillechort en le recouvrant électriquement d'abord d'une couche de nickel, puis d'une couche de cuivre et enfin d'argent.

147. Surface et écartement des anodes. La surface des anodes doit être à peu près égale à la surface totale des pièces à argenter.

La distance entre les anodes et les objets doit être au moins $0^m,10$.

148. Opération. La couche d'argent est déposée en deux fois : Après un séjour d'environ un quart d'heure dans le bain, l'objet est retiré. On s'assure alors que le dépôt s'effectue régulièrement ; puis on brosse la pièce avec du tartre et, après l'avoir rincée, on la plonge dans une solution chaude de cyanure de potassium, on la rince de nouveau pour la passer

Digitized by Google

ensuite, soit au premier bain, soit dans un second bain spécial, où il séjourne une moyenne de trois ou quatre heures si l'on se sert d'une dynamo et de huit à douze heures avec la pile.

Au commencement de l'opération, la force électromotrice du courant ne doit pas dépasser 2 à 3 volts et son intensité 50 ampères par mètre carré.

La solution a une tendance à se sursaturer vers le fond; aussi, pour éviter un dépôt plus épais à la partie inférieure des objets, est-il nécessaire d'agiter les pièces durant l'opération. On emploie pour cela, comme dans le nickelage, des agitateurs mécaniques.

On doit interrompre le courant avant de retirer les pièces du bain, sinon elles se colorent légèrement en jaune.

Le poids d'argent du dépôt doit être de 80 à 100 gr par douzaine de couverts pour les services de table.

149. Finissage des pièces. Les objets, après leur sortie du bain, sont plongés dans une solution faible de cyanure de potassium, rincés à l'eau bouillante et séchés dans de la sciure de bois de buis ou d'acajou. Les parties que l'on veut rendre brillantes sont grattées au moyen de brosses à poil dur et de briques pulvérisées, puis polies au tripoli et au rouge et enfin brunies avec des outils en acier ou en agate et de l'eau de savon.

Les pièces auxquelles on veut donner la couleur du vieil argent ou argent oxydé sont couvertes, à l'aide d'un pinceau, de sulfhydrate d'ammoniaque plus ou moins étendu selon le foncé a obtenir; c'est le procédé le plus expéditif. On peut aussi employer de la même façon du chlorure de platine dissous dans l'éther, l'alcool ou l'eau froide.

150. Revivification des vieux bains d'argent. La dissolution, dans le bain, des matières organiques provenant de l'intérieur de certains objets et son enrichissement graduel en sels de potasse provenant de l'action oxydante de l'air font que, au bout d'un certain temps, le dépôt est moins

Digitized by Google

beau et moins solide. On revivifie alors la solution. Pour cela le bain est additionné d'acide jusqu'à précipitation complète et l'on filtre, sèche et fond le précipité ; ou bien on évapore directement la solution jusqu'à siccité, puis on fond le résidu jusqu'à réduction du métal.

Digitized by Google

CHAPITRE IV.

Dorure.

151. Bains pour la dorure. Les menus objets se dorent généralement à chaud et les grandes pièces à froid.

Voici les formules de M. Roseleur :

Bain pour la dorure à froid.

D'une part :

Or vierge	100 gr.
Eau régale.	

La solution de chlorure est portée à 2 lit. par addition d'eau.

D'autre part :

Cyanure de potassium . . .	200 gr.
Eau.	8 lit.

Les deux solutions sont réunies et le mélange soumis à l'ébullition une demi-heure.

Bain pour la dorure à chaud.

D'une part :

Phosphate de soude cristallisé	600 gr.
Eau.	8 lit.

D'autre part :

Or vierge	10 gr.
Eau régale.	

La solution est portée à 1 lit.

On mélange ces deux solutions et l'on ajoute au mélange une solution de :

Cyanure de potassium . . .	10 gr.
Bisulfite de soude . , . .	100 »
Eau.	1 lit.

Digitized by Google

On emploie ce bain avec une anode en platine à une température qui peut varier entre 50 et 80 degrés centigrades.

152. Préparation des objets à dorer. Les objets à dorer subissent les mêmes opérations que ceux à argenter, y compris l'amalgamation. Toutefois, les pièces en argent sont dorées directement; un cuivrage préalable donne pourtant un dépôt plus solide; c'est dire que les objets en cuivre sont dorés sans intermédiaire.

Quant à ceux en fer ou acier, ils subissent aussi un cuivrage ou un nickelage intermédiaire.

153. Opération. Deux précautions sont nécessaires pour obtenir un bon dépôt :

1. Employer un courant dont la force électromotrice ne dépasse pas 1 volt et l'intensité 10 ampères par mètre carré de surface de cathodes.

2. Remuer soigneusement les objets durant l'opération.

Ces précautions sont d'autant plus nécessaires que l'opération ne dure que quelques minutes.

On ajoute du sel d'or à mesure que le bain s'appauvrit.

154. Finissage des objets dorés. Si l'on veut que l'objet ait une belle couleur d'or, il faut le plonger dans une solution composée de :

Sulfate de cuivre	3 gr.
Vert-de-gris	7 »
Chlorhydrate d'ammonique . .	6 »
Nitrate de potasse	6 »
Acide acétique	31 »

Puis le chauffer sur une feuille de cuivre jusqu'à obtenir une coloration noire. Cette coloration, une fois l'objet refroidi, est ensuite enlevée par l'acide sulfurique concentré.

Si l'on veut donner au dépôt une couleur spéciale, il suffit de mélanger convenablement des solutions de cuivre et d'or ou d'argent et d'or. On obtient ce résultat en faisant usage, au début de l'opération et jusqu'à ce que la couleur soit obtenue,

Digitized by Google

d'anodes en cuivre ou en argent suivant le cas. C'est ainsi que l'on obtient des revêtements d'or rouge, d'or vert, etc.

Ainsi, pour produire l'or vert, on fait passer le courant dans un bain d'or jaune contenant 5 à 6 gr. d'or par litre en employant une anode en argent pur. Aussitôt que le métal qui se dépose au pôle négatif a pris la couleur verte qu'on veut obtenir, on arrête et l'on remplace l'anode en argent par une anode en or vert (alliage d'or et d'argent). Le bain est fait et peut alors être employé.

L'or rouge s'obtient de la même façon en remplaçant l'argent par le cuivre.

155. Revivification des bains d'or. On opère comme pour les bains d'argent. Si la solution contient des métaux étrangers tels que le plomb, ce qui est souvent le cas, on fond le cyanure d'or obtenu d'abord avec son poids de litharge. Le résidu est lavé, puis traité par l'acide nitrique qui dissout le plomb.

156. Incrustation d'or et d'argent. La maison Christofle et Cie damasquine le fer, l'acier, le bronze, par des incrustations d'or et d'argent obtenues par voie électrochimique.

Le dessin à reproduire en or ou en argent est fait à la gouache sur la pièce que l'on veut incruster et le métal resté nu recouvert d'un vernis-épargne, inattaquable par les alcalis et par les acides. La pièce ainsi préparée est alors employée comme anode dans un bain d'acide sulfurique faible; le sel de plomb de la gouache se dissout et le métal sous-jacent est attaqué jusqu'à une profondeur que l'on règle à volonté par la durée de cette opération. Il ne s'agit plus alors que de rincer la pièce et de la passer au bain d'or ou d'argent à froid. Le métal précieux se dépose dans les creux de façon à reproduire le dessin. On enlève le vernis et l'on finit la pièce par un polissage soigné.

Digitized by Google

CHAPITRE V.

Cuivrage.

CUIVRAGE DE LA FONTE ET DU FER.

157. Qualités du cuivre galvanoplastique. En dehors des procédés de bronzage [§ 198] le cuivrage est le seul procédé qui permette de donner et de conserver aux produits de la statuaire exécutés en fer, un aspect artistique.

A cette question : Une œuvre galvanoplastique est-elle durable? M. Bouilhet (1) répond : « Le cuivre galvanoplastique » est chimiquement pur. Sa pureté offre plus de sécurité que » les alliages et il suffit de visiter nos musées pour voir que » les objets en cuivre rouge sont arrivés à nous dans un état » de conservation plus grand que les objets similaires en » bronze.

» Il est d'une grande homogénéité, ainsi que le prouve sa » densité élevée. Il n'est pas hors de propos de rappeler que » M. Jacoby, le savant académicien de Saint-Pétersbourg, à » qui revient l'honneur de la découverte de la galvanoplastie, » a étudié le dépôt galvanoplastique d'une grande figure de » neuf mètres de hauteur, exécutée par M. Christofle et a » trouvé que sa densité était de 8,86, c'est-à-dire sensiblement » égale à celle du cuivre fondu.

» Il est résistant; les expériences constatées par M. Bares- » wil et consignées dans un rapport à la Société d'Encoura- » gement le 16 Mai 1866, prouvent que, soumis à la même » pression, le cuivre galvanique résistait à vingt atmosphères,

(1) Congrès international des électriciens; Paris 1881.

Digitized by Google

» tandis que le bronze fondu se rompait sous une pression de
» douze atmosphères. Donc, homogénéité, résistance sont, si
» je ne me trompe, les meilleurs facteurs d'un produit qui peut
» s'appeler la *durée.* »

Voici les procédés de cuivrage connus :

158. Cuivrage intermédiaire. Procédé Oudry. La fonte est recouverte d'abord d'une enveloppe isolante qui est, soit un vernis composé de minium et de matières résineuses avec une couche de plombagine pour rendre la surface conductrice, soit une peinture épaisse formée d'huile chaude et de poudre de cuivre en suspension, que l'on sèche à l'étuve et qui est ensuite brossée avec une brosse métallique et de la poussière de cuivre.

La pièce ainsi recouverte est passée dans un bain galvanique de :

Sulfate de cuivre à saturation
Acide libre . . . 10 p. c.

Les inconvénients de ce procédé sont :

1. La nécessité pour les ouvriers de manipuler des matières toxiques : ceruse, cuivre.

2. L'obligation où l'on est de donner à la couche de cuivre une épaisseur d'un demi-millimètre et même d'un millimètre et plus, pour obtenir un dépôt d'une certaine solidité.

3. L'impossibilité, vu la couche isolante interposée, de reproduire les finesses de détail.

4. La fréquence des déchirures occasionnées par les chocs, déchirures que l'on doit réparer au moyen d'un ciment composé de résine et de poudre de cuivre à appliquer à chaud.

5. Enfin le prix assez élevé du cuivrage (1 fr. à 1 fr.,50 par kilog. des pièces cuivrées).

Il est juste de dire toutefois que le procédé Oudry a été le premier procédé de cuivrage industriel, qu'on lui doit, par exemple, les candélabres et certains monuments publics de la ville de Paris.

Digitized by Google

C'est par un procedé de cuivrage sur enduits isolants qu'ont été cuivrés à l'usine de Haeren, les candélabres qui servent à l'éclairage des nouveaux boulevards de Bruxelles.

159. Cuivrage direct. Procédé Weil. Le bain employé par M. Weil pour cuivrer directement est une liqueur alcaline composée de :

Sulfate de cuivre,
Tartrade de soude ou de potasse,
Soude caustique.

Cette solution dissout l'oxyde de fer et le décapage se fait ainsi en même temps que le revètement. On y suspend les objets à l'aide de fils de zinc.

Quant à la manière d'opérer, on peut :

a) Ou bien placer dans la cuve contenant le bain cuivrique des vases poreux remplis d'une lessive de soude caustique, dans laquelle on plonge des lames de zinc que l'on réunit aux pièces à cuivrer par un fil de cuivre.

b) Ou bien supprimer les vases poreux, mais alors, le zinc se dissout dans le bain lui-même, qui doit être ainsi renouvelé assez souvent.

c) Ou bien faire usage des mêmes bains avec une dynamo.

On ajoute au bain de temps en temps une quantité d'oxyde de cuivre que l'on détermine par un titrage préalable.

160. Cuivrage direct. Procédé Gauduin. Voici ce procédé tel que l'a décrit son auteur :

« Beaucoup d'acides organiques, et principalement les acides » organiques polybasiques, tartrique, oxalique, succinique, » citrique, malique et autres jouissant de propriétés analogues, » combinés aux oxydes de cuivre et aux oxydes alcalins à » l'état de sels doubles acides, comme dans les bitartrates, les » bioxalates, les quadroxalates, les bisuccinates, bicitrates, » bimalates alcalins, combinés aux sels de cuivre correspon- » dants et avec excès d'acide, quand ils n'attaquent pas trop » fortement le fer, sont plus ou moins propres à donner un

Digitized by Google

» bon dépôt. Une température de 40 à 60 degrés facilite le » travail. L'emploi d'un courant électrique fourni par une » source d'électricité quelconque est nécessaire, quand on veut » obtenir une forte épaisseur de cuivre. Il est inutile de décrire » la manière d'employer ce courant, ainsi que le décapage » préalable du fer ou de la fonte, ces opérations n'ayant rien » de particulier à ce procédé.

» On peut aussi, au moyen de ces bains, déposer sur le fer, » la fonte et l'acier des alliages de cuivre et d'étain, de cuivre » et de zinc, de cuivre et d'aluminium (bronze, laiton, bronze » d'aluminium). Il suffit de mêler aux bains de cuivre décrits » plus haut un bain semblable d'étain, de zinc, d'aluminium » en quantité inversement proportionnelle à la conductibilité » électrique des deux bains et d'opérer avec des anodes solubles » en bronze, laiton, bronze d'aluminium. On peut aussi arriver » aux mêmes résultats en faisant fonctionner pendant quelque » temps un bain de cuivre avec une anode soluble en bronze, » laiton, bronze d'aluminium ou mieux d'étain, zinc, alumi- » nium, en ayant soin de bien proportionner la tension du » courant électrique à la surface à recouvrir. C'est là une con- » dition essentielle à la réussite de l'opération, car un courant » faible n'affecte que le sel de cuivre, tandis qu'un courant fort » affecte de préférence les autres métaux. »

Le sel double employé est de l'oxalate double de cuivre ammoniacal, l'ammoniaque permettant d'obtenir des bains plus riches et par conséquent meilleurs conducteurs.

Préparation des objets. Les pièces, avant d'être mises au bain, sont dégraissées à la potasse et décapées à l'acide sulfurique, puis rincées. Les anodes sont en cuivre; pour entretenir le bain, on y ajoute de temps en temps une petite quantité d'une dissolution ammoniacale de cuivre. Grâce à cette précaution, le bain peut servir très longtemps.

Aussitôt que la pièce est recouverte d'une couche de cuivre suffisante pour qu'on n'ait plus à craindre l'attaque du fer par

Digitized by Google

l'acide sulfurique, on la retire et on la plonge pour terminer dans un bain de

Sulfate de cuivre à 10 p. c. d'acide sulfurique libre,

qui est plus économique et permet de marcher avec un courant plus faible tout en donnant un dépôt plus rapide.

Le procédé Gauduin est exploité par le société du Val d'Osne. Tout le monde a pu admirer les œuvres d'art qu'elle avait exposées à Paris en 1878.

161. Procédé Walenn. Le bain employé par M. Walenn contient :

Cyanure de potassium,
Tartrate neutre d'ammoniaque,
Une quantité déterminée de métal.

Le tartrate neutre d'ammoniaque a pour effet d'empêcher tout précipité et le cyanure de potassium employé comme dissolvant permet d'opérer avec un courant de faible tension.

162. Cuivrage des fils d'acier pour la télégraphie. Le fil est placé sur de grandes bobines et passé successivement à une série de bains jusqu'à obtenir un dépôt d'épaisseur suffisante.

163. Cuivrage des rouleaux d'impression. Procédé Wilde. Le cylindre à revêtir, après avoir été amené à une température de 80° par immersion dans l'eau bouillante, est placé dans un bain de cyanure de cuivre entre deux anodes cylindriques en cuivre qu'on peut tourner de temps en temps à la main et reçoit lui-même un mouvement de rotation qui amène successivement toutes ses parties en face des anodes et qui renouvelle en même temps les couches liquides en contact avec lui. Il est ensuite retiré et passé de la même façon à un bain de sulfate de cuivre. Pour assurer l'adhérence des deux couches minces ainsi fixées, on serre le cylindre entre des laminoirs en acier trempé et, sur la surface polie obtenue, on dépose une dernière couche de cuivre au moyen du bain de sulfate.

Digitized by Google

164. Cuivrage intermédiaire. Comme on l'a vu, les objets à argenter, à dorer ou à nickeler doivent parfois recevoir au préalable une mince couche de cuivre. Ce cuivrage intermédiaire doit être fait avec soin, car de lui dépend le succès de l'opération finale. Il est bon de retirer les pièces du bain de cuivre aussitôt que le dépôt est général, pour nettoyer les parties boursoufflées que l'on frotte ensuite avec du tartre. La pièce est alors lavée et remise au bain pour achever le cuivrage. Aussitôt le dépôt de cuivre suffisant, la pièce est retirée, lavée à l'eau et portée le plus tôt possible au bain de nickel, d'argent ou d'or. On évite ainsi l'oxydation du cuivre, qui se produirait par un long séjour dans l'air ou même dans l'eau.

CUIVRAGE DU ZINC ET DES CORPS NON MÉTALLIQUES.

165. Cuivrage du zinc. Procédé Watt. Les objets sont plongés dans le bain à cuivrer, décapés dans de l'eau acidulée au vingtième d'acide sulfurique, frottés au sable et enfin passés au bain à cuivrer formé ainsi :

Sulfate de cuivre.	230 gr.
Eau chaude	1 lit.

On ajoute à la solution refroidie jusqu'à décoloration :

Ammoniaque (densité 0,88),

Solution concentrée de cyanure de potassium.

Il faut agiter constamment. Le bain doit avoir une température de 50 à 55 degrés centigrades.

166. Cuivrage des corps non métalliques. Procédé Hockin. Les objets sont plongés dans un collodion ioduré, puis dans une solution de nitrate d'argent et exposés ensuite à la lumière durant quelques secondes. On en précipite l'argent à l'état métallique au moyen d'un bain de :

Sulfate ferreux acidulé d'acide azotique.

On les passe ensuite dans un bain de

Sulfate de cuivre presque neutre.

Digitized by Google

CHAPITRE VI.

Dépôts métalliques divers.

167. Bains de laitonisage. Il existe plusieurs formules pour la préparation des bains de laitonisage. En voici une :

Acétate de cuivre	3730	gr.
— zinc	370	"
— potassium . . .	3730	"
Eau	25	lit.

On y ajoute :

Cyanure de potassium.

Ce dernier sel en quantité suffisante pour redissoudre le précipité qui se forme d'abord.

On fait usage d'une anode en laiton ou de deux anodes, l'une en laiton, l'autre en cuivre (Russell et Woolrich).

168. Bains de bronzage. On connait aussi plusieurs formules pour le bronzage. En voici une :

Cyanure de potassium . .	50	part.
Carbonate — . .	500	—
Chlorure d'étain	12	—
— de cuivre . . .	15	—
Eau	5000	—

On l'emploie à une température qui ne doit pas dépasser 36° centigrades. (Salzède).

169. Bain pour le dépôt d'un alliage de zinc, d'étain et de cuivre :

Cyanure double de cuivre et de potassium,
Zincate de potasse,
Stannate de potasse.

Digitized by Google

Le stannate de potasse est obtenu en fondant l'oxyde d'étain avec la potasse caustique ou en dissolvant le même oxyde dans une solution de potasse caustique. (Newton).

M. Newton prépare aussi des bains composés pour le laitonisage de :

Chlorure (ou acétate) de zinc,
— — potassium, sodium ou ammonium,
— — cuivre.

Et pour le bronzage de :

Chlorure (ou acétate) de zinc,
Tartrate double de protoxyde d'étain et de potassium.

170. Bain pour le dépôt du platine. On dissout d'une part :

10 gr. de platine dans l'eau régale.

A la solution de chlorure portée à $\frac{1}{2}$ litre, on ajoute :

100 gr. de phosphate d'ammoniaque dans 1 lit. d'eau.

Puis peu à peu et en agitant :

Une solution de phosphate de soude dans 1 lit. d'eau.

Le mélange est mis en ébullition jusqu'à ce qu'il ait une réaction acide et la solution devient tout-à-fait incolore.

Ce bain est employé à chaud avec un fort courant électrique. (Roseleur).

Les Américains se servent d'un bain composé de :

Chlorure de platine . . . . 65 gr.
Eau . . . . . 10 lit.
Cyanure de potassium.

Ce dernier sel est ajouté à la solution de chlorure jusqu'à redissolution du précipité formé d'abord.

On opère avec un faible courant pour éviter un dépôt pulvérulent noir. La solution est enrichie de temps en temps par une addition de chlorure platinique.

171. Bains pour le dépôt du palladium. On emploie les formules suivantes :

Digitized by Google

1. Azotate, chlorure ou sulfure de palladium,
   Potasse ou soude.
2. Cyanure de palladium,
   Cyanure de potassium.

La potasse, la soude, le cyanure de potassium servent de dissolvants.

172. Bains pour le dépôt du plomb. On obtient très difficilement par le courant un dépôt de plomb d'une certaine épaisseur. Aussi le plombage est-il peu répandu. Voici deux formules :

1. Litharge . . . . . 10 gr.
   Potasse caustique . . . . . 100 »
   Eau . . . . . 2 lit.
2. Solution d'acétate ou de nitrate de plomb dans l'eau.

Ces bains s'emploient avec anode en plomb ; ils s'appauvrissent. On doit donc y ajouter un peu de plomb de temps en temps, sous forme de litharge (pour le bain n° 1) ou d'acétate (pour le bain n° 2).

173. Electro-chromoplastie. Les objets en acier poli et plus particulièrement les objets en porcelaine cuivrés ou platinés peuvent être recouverts de colorations très variées, en employant un bain d'acétate de plomb ou de plombite de soude et une anode en platine. Pour faire adhérer la couche colorée d'acide plombique, on lave la pièce à l'eau bouillante et, après l'avoir séchée, on la recouvre d'un vernis blanc à l'alcool.

On peut imiter ainsi à s'y méprendre les insectes aux couleurs éclatantes et colorer au besoin un bouquet de fleurs ciselées ou gravées sur une plaque de métal, en donnant à chaque fleur ainsi qu'au feuillage, les différents tons que la nature étale à nos yeux. Ces couleurs riches et d'un éclat très vif sont malheureusement peu solides ; aussi leur emploi est-il restreint.

Digitized by Google

174. Bains pour le dépôt du zinc. *Bain de Watt :*

Cyanure de potassium . .	7 kilog.
Carbonate » . .	2,5 »
Ammoniaque (D = 0,88) .	2,5 »
Eau distillée	100 lit.

On dissout le cyanure de potassium dans l'eau et on ajoute à cette solution l'ammoniaque. On place dans ce bain des vases poreux contenant une solution de cyanure de potassium au dixième et des pièces de fer ou de cuivre reliées au pôle négatif. On place dans le bain des morceaux de zinc laminé décapé à l'acide chlorhydrique, que l'on relie au pôle positif. On fait passer le courant jusqu'à ce que le bain soit chargé de 2 kilog. de zinc environ. On enlève alors les zincs et les vases poreux, on ajoute au bain 2 $\frac{1}{2}$ kilog. de carbonate de potasse et, après avoir mélangé, on laisse reposer et l'on décante.

Ce bain est employé avec des électrodes en zinc laminé.

Bain de Person et Sire :

Eau	100 part.
Alun	10 »
Oxyde de zinc	1 »

Le bain est maintenu à la température de 15°. On obtient un dépôt très adhérent, qui peut être parfaitement poli.

175. Bain pour le dépôt du fer.

Chlorure de fer (60 gr. de fer dans l'acide chlorhydrique),
Chlorhydrate d'ammoniaque . . . . . 55 gr.

Dans la préparation du chlorure, on conserve un excès de fer pour éviter la formation du perchlorure.

Le chlorure double de fer et d'ammonium remédie autant que possible à la tendance des sels de fer à se suroxyder.

D'après M. Sprague, une petite quantité de glycérine retarde la suroxydation de la solution.

On indique aussi le bain suivant :

D'une part :

Digitized by Google

Prussiate jaune de potassium	10	part.
Tartrate sodico-potassique .	20	»
Eau	200	»

D'autre part :

Sulfate ferrique	3	part.
Eau.	50	»

Les deux solutions sont mélangées et additionnées de

Soude caustique

jusqu'à dissolution du précipité de bleu de Prusse.

La seule application industrielle du ferrage est l'aciérage des clichés [§ 195].

176. Bains pour le dépôt de l'étain. M. *Roseleur* emploie un bain composé de :

Protochlorure d'étain fondu .	50	gr.
Pyrophosphate de sodium. .	500	»
Eau.	50	lit.

Ce bain s'emploie avec anode en étain, mais il s'appauvrit si l'on n'y ajoute de temps en temps un peu de protochlorure et de pyrophosphate.

M. *Fearn*, dont le procédé est appliqué par la compagnie électro-stanneuse de Birmingham, emploie quatre bains : deux pour les dépôts épais, deux pour les faibles dépôts.

Bain pour dépôt épais :

On mélange, en agitant soigneusement, les trois solutions suivantes :

12 kilog. de tartrate de potassium dans 230 lit. d'eau,
34 » potasse caustique » »
20 » chlorure d'étain dans 1000 lit. d'eau.

Ce bain est employé avec une force électromotrice de 3 à 4 volts.

M. Fearn fait subir aux objets en fer et fonte à étamer un cuivrage intermédiaire.

M. *Maistrasse* se sert du bain suivant :

Digitized by Google

Solution de soude caustique à 3° Beaumé	1000 lit.
Chlorure d'étain	100 gr.
Cyanure de potassium	300 gr.

Anodes en étain ; les objets étamés sont portés à la température de fusion de l'étain, ce qui leur communique une solidité exceptionnelle.

M. *Birgham* se sert, pour étamer tous les métaux, d'un bain obtenu ainsi :

Chlorure d'étain,
Lessive de potasse pour précipiter.

On y mélange ensuite une solution de :

Potasse,
Cyanure de potassium.

Les bons résultats obtenus par l'étamage ordinaire font que ces procédés sont peu employés,

177. Bain pour le dépôt de l'antimoine. On peut obtenir des dépôts d'antimoine cristallin et de couleur gris d'ardoise ou amorphe avec éclat brillant.

Bain pour obtenir un dépôt amorphe et éclatant :

Sulfate d'antimoine . .	500 gr.
Carbonate de potassium .	1 kilog.
Eau	8 lit.

On doit faire bouillir.

Ce bain est employé à chaud avec anode d'antimoine.

Bain pour obtenir un dépôt gris cristallin :

Tartre émétique . . .	30 gr.
Acide tartrique. . . .	30 »
Acide chlorhydrique . .	45 »
Eau	350 »

Il nécessite une force électromotrice d'environ 1 volt.

Les revêtements d'antimoine présentent peu d'intérêt au point de vue industriel.

178. Bains pour le dépôt de l'aluminium. Le dépôt électrochimique de l'aluminium a été l'objet de recherches qui

Digitized by Google

jusqu'ici ne sont guère sorties des laboratoires de chimie. Le bain employé est une solution de chlorure double d'aluminium et d'ammonium (Bertrand) ou de sulfate d'aluminium concentré et acidulée avec un peu d'acide sulfurique (Urquhart). Les résultats sont d'ailleurs peu satisfaisants.

M. *Wohle* obtient des dépôts d'aluminium par l'électrolyse à chaud (70°) d'une solution ainsi faite :

Alun	2 kilog.
Eau	3 lit.

On précipite l'alumine par une solution de

Carbonate de potasse . .	2 kilog.
Carbonate d'ammoniaque.	8 à 10 gr.
Eau	3 lit.

Le précipité d'alumine est lavé et traité par une solution de :

Alun	4 kilog.
Cyanure de potassium .	2 »
Eau	10 lit.

On fait bouillir une demi-heure, puis on ajoute :

Eau	10 lit.
Cyanure de potassium .	2 kilog.

On filtre.

La liqueur est électrolysée avec une anode soluble en aluminium perforé.

Le dépôt d'aluminium mât est rendu brillant par une immersion dans la soude.

179. Bains pour le dépôt du cadmium. Le cadmium obtenu par dépôt galvanique est mou et ne promet aucun avenir.

On peut déposer le cadmium en faisant usage d'un des bains suivants :

a) Solution de sulfate de cadmium ammoniacal :

On ajoute de l'ammoniaque jusqu'à redissolution du précipité formé d'abord (Smée).

Digitized by Google

On ajoute de l'ammoniaque jusqu'à redissoudre le précipité formé d'abord. (Smée).

b) Solution de nitrate de cadmium
Carbonate de soude.

Le précipité est lavé puis dissous dans du
Cyanure de potassium.

Ce bain doit être employé à 40° centigrades avec une force électromotrice de 4 à 6 volts.

180. Bains pour le dépôt du cobalt. Le cobalt déposé par voie électrochimique est dur, fragile et d'un blanc brillant remarquable. On peut le déposer d'une solution concentrée de

Chlorure de cobalt.

On y neutralyse l'excès d'acide par une addition de

Potasse caustique ou ammoniaque.

Ce bain doit être employé avec un faible courant, si l'on veut obtenir un dépôt uniforme.

Bains de Ruolz :

1. Une solution de

Cyanure de potassium .	10 gr.
Eau	100 »

est mélangé à une autre de :

Chlorure de cobalt . .	20 gr.
Eau	200 »

Le précipité de cyanure de cobalt obtenu est filtré et jeté dans une solution de :

Hyposulfite de sodium .	100 gr.
Eau	700 »

On opère l'électrolyse à chaud.

2.

Sulfocyanure de potassium	10 gr.
Chlorure de cobalt . . .	20 »
Eau distillée	1000 »

181. Bains pour le dépôt du maillechort (alliage de cuivre, zinc et nickel). Le maillechort ou argent

Digitized by Google

allemand peut être déposé dans un bain obtenu comme suit :

a) Acide nitrique
Maillechort de bonne qualité.

Ajouter à la solution
Cyanure de potassium.

Remuer lentement jusqu'à précipitation complète, décanter le liquide épuisé, laver le précipité et y ajouter une forte solution de cyanure de potassium ;

étendre le mélange de deux fois son volume d'eau.

b) Eau . . . . . 10 lit.
Cyanure de potassium . 1 kilog.
Carbonate d'ammonium . 1 »

Chauffer la solution à 70° centigrades et y dissoudre par le courant électrique :

Maillechort de bonne qualité.

Ces bains doivent être employés avec un courant très fort, si l'on veut que les métaux constituants se déposent dans des proportions égales à celles suivant lesquelles ils sont contenus dans le liquide.

182. Constantes du courant en galvanoplastie. Les valeurs de la force électromotrice et de l'intensité du courant ont, comme on a pu le voir dans le détail des divers procédés, une grande influence sur la qualité du dépôt galvanoplastique. Les chiffres suivants, empruntés au traité de galvanoplastie de Volkmar (1), présentent donc un réel intérêt :

	Ampères par décim. car.	Volts par cuve.
Solution de sulfate de cuivre . . .	1,2 à 1,7	0,7
— de cyanure de cuivre . .	0,6	3,0
— de cyanure d'argent . . .	0,5	1,0
— de cyanure d'or	0,1	4,0
— de laiton	1	3,5
— de nickel	0,3 à 0,6	2,0 à 3,0
— pour déposer le nickel sur le zinc	0,4	4,0

(1) D'après l'*Electricien* du 17 Janvier 1891.

Digitized by Google

CHAPITRE VII.

Galvanoplastie et électrotypie.

GALVANOPLASTIE.

183. Définition. La galvanoplastie proprement dite a pour objet de reproduire des œuvres d'art, en constituant un moule négatif en métal ou en matière plastique, à surface conductrice, lequel sert au tirage d'épreuves positives par voie électrochimique.

184. Moules métalliques. La première manière, la plus ancienne et la moins employée, est due à Jacobi. On se sert d'un bain simple, pour déposer sur les objets à reproduire un dépôt de cuivre non adhérent. Le moulage métallique est enlevé aussitôt qu'on le juge assez épais et on le remet au bain seul, en le reliant au zinc. Les moules se revêtent intérieurement d'un dépôt de cuivre auquel on peut donner plus ou moins d'épaisseur selon la durée de l'opération, dépôt qui constitue une copie exacte de l'objet.

Pour empêcher l'adhérence du dépôt sur les objets à reproduire, il faut avoir soin de frotter ceux-ci avec un tampon de coton imbibé d'essence de térébenthine.

Il va de soi que l'on peut seulement reproduire par ce procédé les objets de dépouille facile et que, si le métal de la pièce est attaquable par la liqueur du bain, on doit avoir soin de le rendre inattaquable, en le recouvrant préalablement d'une couche métallique protectrice. Ainsi, les objets en fonte seront soumis à un cuivrage intermédiaire.

Digitized by Google

185. Moules en matières plastiques. Les moules les plus employés dans la pratique galvanoplastique sont en *gutta-percha* (pour les pièces métalliques) ou en *gélatine* (pour les pièces en plâtre ou en cire).

On rend ces moules conducteurs, soit en les frottant de *plombagine* à l'aide de brosses jusqu'à amener les surfaces au noir brillant, soit en imbibant d'une solution de *nitrate d'argent dans l'alcool* les surfaces, que l'on fait sécher puis sur lesquelles on insuffle de l'*hydrogène sulfuré*.

186. Galvanoplastie massive. On peut arriver à communiquer aux reproductions galvanoplastiques une solidité remarquable, en fondant à l'intérieur des coquilles des morceaux de laiton. On obtient ainsi des objets malléables, qui peuvent se travailler comme le cuivre fondu (Christofle & Cie).

187. Galvanoplastie en ronde-bosse. Les objets qui ne permettent pas la dépouille, telles que les statues, doivent être reproduits en plusieurs pièces que l'on soude soigneusement ; sinon, il faut chercher à distribuer le courant en employant comme anode une carcasse de fils de platine (Lenoir) ou de plomb (Planté) enchevêtrés, reproduisant grossièrement les formes de l'intérieur du moule et laissant une épaisseur de liquide assez uniforme entre elle et les parois. Les extrémités des fils traversent un tube de verre qui les isole du moule en gutta et sont réunies au pôle positif de la source.

On doit avoir soin de permettre le renouvellement du liquide à l'intérieur du moule, en laissant à celui-ci une petite ouverture inférieure et d'offrir un dégagement à l'oxygène par un orifice à la partie supérieure.

M. Rauscher, de Berlin, coule en zinc différentes parties de l'objet qu'il s'agit de reproduire galvanoplastiquement, soude ces parties entre elles à l'aide d'un alliage de

Plomb.	3 part.
Cadmium.	3 »
Bismuth	3 »

Digitized by Google

Le tout est ensuite recouvert d'une couche d'argent, puis le moule en zinc dissous par l'acide sulfurique étendu.

188. Patinage ou bronzage. Les objets d'art en bronze fondu ou galvanoplastique subissent souvent un bronzage ou patinage qui leur donne l'aspect si recherché des bronzes anciens. Ce résultat est obtenu à l'aide des acides, des alcalis ou des sulfures qui produisent à la surface du métal une pellicule mince d'oxyde ou de sulfure. Cette pellicule se forme instantanément et, sous une main habile, peut s'accentuer à volonté en produisant tous les tons, depuis le vert de gris très clair jusqu'au vert antique foncé ou depuis le rouge très clair légèrement sulfuré dans les fonds, jusqu'au brun foncé et même au noir chaud. La patine est d'autant plus belle que le cuivre est plus pur ; le cuivre galvanique s'y prête donc admirablement.

C'est par les procédés galvanoplastiques que l'administration du *South Kensington Museum* de Londres et celle du Musée artistique et industriel de Vienne font reproduire en cuivre les chefs-d'œuvre originaux qui existent dans les divers musées d'Europe.

Le travail le plus important de ce genre est la reproduction des bas-reliefs de la colonne Trajane et de l'arc-de-triomphe de Constantin faite par M. Oudry pour le Musée gallo-romain de St-Germain-en-Laye.

Les six cents bas-reliefs de la colonne Trajane ont été moulés en plâtre à Rome en 1864, sur la colonne, qui a près de cinquante mètres de hauteur. Ces modèles ont servi à faire des moules en gutta qui ont été ramenés à Paris et dans lesquels on a déposé une forte couche de cuivre galvanoplastique. La surface ainsi reproduite en cuivre mesure plus de six cents mètres carrés.

Les huit griffons placés deux par deux aux angles de la façade extérieure du dôme du Palais de Justice de Bruxelles, à la hauteur de 75 mètres environ, ont été exécutés en cuivre galvanique dans les ateliers de Haeren lez-Bruxelles.

Digitized by Google

ÉLECTROTYPIE.

189. Définition. L'électrotypie a pour but la reproduction, par le concours du courant électrique, des gravures ou des compositions typographiques.

Les cartes à jouer, les timbres-poste, les billets de banque sont imprimés à l'aide des clichés électrotypes.

Pour obtenir ces clichés il faut :

1. Mouler le modèle ;
2. Déposer sur le moule une couche métallique ;
3. Doubler le dépôt d'un métal fusible pour le consolider ;
4. Monter la plaque obtenue ainsi sur une pièce de bois d'épaisseur convenable.

On obtient ainsi ce que l'on appelle un *cliché*.

190. Moules. Les moules sont obtenus au moyen de différentes compositions ; une des plus employées est la suivante :

Cire d'abeille	9	kilog.
Térébenthine de Venise	1,35	»
Plombagine en poudre impalpable .	0,225	»

On ajoute ou l'on retranche de la térébenthine selon que la température est plus ou moins froide ; il en faut davantage en hiver pour éviter les craquelures.

D'une part, le bois gravé est brossé avec de l'essence, séché à la sciure et saupoudré de plombagine fine. D'autre part, on fond de la cire dans une casserole de cuivre et, en évitant l'ébullition, on y ajoute la plombagine en remuant lentement jusqu'à ce que le mélange soit intime, presque liquide. La cire fondue est alors versée dans des récipients plats en métal, munis de boucles pour pouvoir être suspendus dans le bain. Aussitôt que la cire s'est recouverte par refroidissement d'une peau qui commence à se gercer, on écume et l'on attend que la cire soit à peu près prise pour la mettre sur le modèle. On la presse légèrement sur celui-ci et, après avoir placé des repères, on soulève pour s'assurer que le bois n'a retenu

Digitized by Google

aucune parcelle de cire (sinon on la saupoudre de plombagine avant de la replacer). On la fait alors retomber en place pour la serrer au moyen d'une presse à vis ou, ce qui permet un serrage plus uniforme, d'une presse hydraulique.

Cela fait, le moule est enlevé et, si l'empreinte est bien nette, on le saupoudre de plombagine fine et on le polit avec une brosse douce.

On peut se servir pour plombaginer de machines américaines, qui consistent en un châssis horizontal monté sur quatre pieds, avec une table mobile formée d'une série de barreaux et une brosse de la largeur de la table, qui reçoit un mouvement de va-et-vient très rapide. Toute la machine peut être recouverte pendant l'opération. On évite ainsi plus efficacement encore de respirer de la poussière de plombagine.

On emploie aussi pour faire les moules les compositions suivantes :

1.	Cire blanche	200 gr.
	Spermacéti	30 »
	Stéarine	250 »
	Carbonate de plomb . .	30 »
2.	Colle forte	400 »
	Mélasse	100 »

Très élastique.

3.	Bismuth	250 »
	Plomb	160 »
	Etain.	125 »
	Antimoine	30 »

Le mélange est fondu au creuset ou dans un chaudron.

4.	Bismuth	280 gr.
	Plomb	190 »
	Etain.	100 »
5.	Gélatine	500 »
	Eau	700 »
	Cire	15 »

S'emploie tiède.

Digitized by Google

191. Anodes. Les anodes sont en cuivre pur, sinon elles se recouvrent de certaines impuretés insolubles. Leur surface doit être au moins égale à celle des moules à cuivrer. La distance entre les anodes et les moules varie de $0^m,02$ à $0^m,05$, selon la grandeur des moules et l'intensité du courant.

192. Bains. On emploie :

Pour les petites installations,

a) le bain simple, avec un liquide composé de :

Solution presque saturée de sulfate de cuivre

Acide sulfurique . . 120 gr. par 10 lit. de liquide

Acide arsénieux ou chlorure d'étain . . 4 gr.

Pour les installations industrielles,

b) le bain séparé de la source qui est une dynamo. Le liquide du bain a pour composition :

Sulfate de cuivre . . .	825 gr.
Acide sulfurique . . .	825 »
Eau	10 lit.

Ce bain saturé, obtenu en ajoutant sans chauffer le sulfate de cuivre à l'eau acidulée, marque 25° Beaumé; il s'emploie à froid et en le maintenant à saturation.

193. Opération. Le moule plombaginé, on enduit, à l'aide d'une brosse trempée dans de la cire chaude, les parties du cadre qui doivent rester intactes; puis il est passé dans un bain d'eau légèrement alcoolisé et enfin on enlève, au moyen d'un jet d'eau, l'excès de plombagine et les bulles d'air adhérentes. Puis le moule est mis au bain, avec faible courant d'abord et en n'immergeant qu'une petite partie de l'anode; on évite ainsi un dépôt grenu, pulvérulent et noir.

Quelques instants après, si le dépôt est bien commencé, on descend petit à petit l'anode et, aussitôt que le moule est tout-à-fait recouvert, on l'immerge complètement tout en augmentant la force du courant.

Pour obtenir un bon dépôt, il faut, outre ces précautions, que le bain ne soit ni trop dense ni trop pauvre et que la tem-

Digitized by Google

pérature soit maintenue à 16 degrés centigrades. L'opération dure depuis 1 heure (quand il s'agit de faire un simple cuivrage), jusqu'à 24 heures (pour un clichage de $0^m,0003$ d'épaisseur). Certains opérateurs très habiles y arrivent en 12 heures.

On conseille, pour activer le clichage, de couvrir le moule avant sa mise au bain d'une solution concentrée de sulfate de cuivre et de répandre par-dessus, à l'aide d'un pinceau, de la limaille de fer pure et sans graisse. Le fer s'empare de l'acide et le cuivre se dépose en une couche uniforme sur le moule; on lave ensuite avec un jet d'eau et l'on met au bain.

194. Finissage des clichés. Le clichage fini, le cadre est retiré, lavé et débarrassé des bavures, chauffé à l'aide d'un bec de gaz pour détacher la cire et enlever le cliché, qui est placé ensuite sur un plateau en fer, brossé avec de l'acide chlorhydrique saturé de zinc et saupoudré de parcelles de soudure.

Le plateau étant déposé dans un vase rempli de métal à stéréotyper fondu, la soudure se fond et on l'étend, en se servant pour cela d'un chiffon ou d'étoupe. C'est l'étamage de l'électro. Enfin, le plateau est enlevé et encadré de barres de fer; puis on y verse un métal composé de :

Plomb	91 part.
Antimoine	5 »
Etain	4 »

en quantité suffisante pour avoir une couche d'épaisseur convenable, variant de $0^m,004$ à $0^m,010$ suivant les dimensions des gravures.

195. Montage. Les plaques métalliques sont débarrassées des bavures au moyen d'une scie circulaire, rabotées sur le pourtour suivant un calibre donné, limées obliquement sur les bords pour dégager la partie supérieure et montées sur chêne ou acajou.

196. Aciérage des clichés. En vue d'obtenir une impression plus artistique et de communiquer au cliché une

Digitized by Google

plus grande résistance à l'usure, ce qui est nécessaire pour les grands tirages, on recouvre parfois le cliché d'une mince couche de fer. Il faut commencer par nettoyer le cliché et le dégraisser avec de la potasse caustique, puis on le passe avec une anode en fer très pur et un courant de 4 volts dans un bain de

Carbonate d'ammoniaque 12 part.
Eau . . . . . 75 »

Le cliché ferré est lavé à l'eau bouillante aussitôt après sa sortie du bain, lavé et brossé à l'eau froide, séché et frotté à la benzine d'abord, puis avec un chiffon imbibé d'huile. Pour éviter plus efficacement son oxydation, il est à conseiller de le recouvrir d'une couche de cire fondue jusqu'au moment de s'en servir.

M. Garnier fait l'aciérage des planches gravées dans une solution aqueuse de :

Sel ammoniac au dixième,

traversée par un courant d'une force électromotrice égale à environ 2 volts (1 Bunsen). L'anode est une plaque de fer. La planche est décapée d'abord par un lavage à la potasse, rincée à l'eau, puis plongée dans le bain.

Le courant a un double effet :

L'anode en fer est attaquée et donne du chlorure de fer ammoniacal qui est décomposé à son tour; le fer se dépose sur la planche de cuivre gravée formant cathode. Au bout d'une demi-heure, le dépôt est suffisant. M. Garnier prétend pouvoir déposer de la même façon le fer sur du zinc.

Quand la couche de fer s'use, on la dissout dans l'eau acidulée par l'acide nitrique marquant 5° Bmé, puis on l'acière de nouveau.

197. Nickelage des clichés. MM. Boudreaux, Lionnet, Christofle & Cie pratiquent le nickelage des clichés, en déposant sur un moule en gutta-percha une couche de nickel épaissie ensuite par un dépôt de cuivre.

Digitized by Google

CHAPITRE VIII.

Oxydation des surfaces métalliques (bronzage).

198. Dépôt de magnétite sur le fer et l'acier. Procédé de Méritens. On connait les procédés Barff et Bower qui consistent à former à la surface des objets en fonte, fer ou acier une couche d'oxyde magnétique compacte protégeant parfaitement les couches sous-jacentes de toute oxydation ultérieure par l'air, à condition que les pièces ne soient soumises à aucun frottement ni à aucun choc et qu'elles ne soient pas mises en contact avec des liquides oxydants tels que les acides. M. de Méritens opère ce revêtement sur l'*acier* en plaçant, en guise d'anode, la pièce polie dans un bain d'eau distillée chauffée à 80° avec une cathode en cuivre, charbon ou fer.

Après une heure ou deux d'action, le courant a formé une couche de magnétite assez solide pour résister à la brosse métallique.

Pour bronzer une pièce en *fer doux*, après l'avoir traitée comme il vient d'être dit, on la fait servir de cathode ; l'oxyde magnétique Fe_3O_4 se réduit et occlut un certain volume d'hydrogène.

La pièce est ensuite reportée à la cathode.

Grâce à cet artifice, on remédie à la compacité plus grande du fer et la couche de magnétite obtenue finalement est aussi compacte et aussi solide que celle qui recouvre les pièces d'acier.

199. Dépôt de peroxyde de plomb sur le fer. Procédés Becquerel. On plonge dans une solution alca-

Digitized by Google

line de protoxyde de plomb, la pièce à colorer, reliée au pôle positif d'une pile (quelques éléments Bunsen). Un fil de platine terminé en pointe est relié avec le pôle négatif de la batterie et mis en mouvement à quelques millimètres de la pièce à colorer.

Le protoxyde de plomb en contact avec l'anode à revêtir se suroxyde, devient insoluble et se dépose à la surface du métal en couches minces, produisant les couleurs des lames minces.

On peut aussi recouvrir le cuivre, le fer, le laiton, etc. en faisant usage d'un bain formé de :

Potasse caustique . . .	200 gr
Eau distillée	2 lit

auquel on ajoute :

Litharge.	150 gr.

Le mélange est porté à l'ébullition une demi-heure, puis refroidi et la solution de plombate de potassium obtenue ainsi versée dans un vase poreux placé dans un récipient en verre contenant de l'eau alcalinisée par un peu de potasse.

Deux électrodes en platine plongent, l'une dans le vase poreux, l'autre dans le récipient. La première est reliée au pôle positif, l'autre au pôle négatif d'une batterie de 2 à 4 éléments Daniell.

La pièce à recouvrir est reliée à l'électrode positive. L'eau est décomposée. L'oxygène se dégage au pôle positif et y transforme le protoxyde de plomb en peroxyde adhérent.

Quelques minutes suffisent pour avoir un dépôt convenable.

Pour recouvrir les objets en or, cuivre, maillechort, etc. de peroxyde de plomb avec coloration, la pièce à revêtir, plongée dans un vase contenant la solution d'oxyde de plomb dans la potasse, est attachée au pôle positif d'une pile de 2 ou 3 Bunsen. On prend à la main un fil de platine communiquant avec le pôle négatif et on le promène dans le liquide à une certaine distance de l'objet.

Si la pièce à recouvrir est une lame parallèle à l'électrode

Digitized by Google

négative, elle se recouvre d'une couche de teinte uniforme. Sinon, l'action électrochimique varie d'un point à l'autre et le dépôt prend des nuances différentes.

On peut obtenir ainsi les teintes rouges, jaunes, violettes et vertes très vives. Pour obtenir des teintes bleues sur les pièces de cuivre, il faut d'abord les platiner.

200. Dépôt de peroxyde de plomb sur le fer et l'acier. Procédé Haswell. Composition du bain :

Nitrate d'ammoniaque .	20 part.
» de plomb. . .	8 »
Eau	1000 »

L'intensité du courant doit être maintenue entre $0^{amp.},2$ et $0^{amp.},3$.

Digitized by Google

SIXIÈME PARTIE

FABRICATION DES TUBES, TOLES, FILS, ETC. EN CUIVRE. PROCÉDÉS ELMORE.

---

201. Fabrication des tubes. Principe et avantages du procédé. Les tuyaux en cuivre brazé à recouvrement n'offrent jamais les garanties de sécurité désirables. Les explosions de conduites de vapeur qui ont eu lieu à bord de plusieurs navires dans ces dernières années et les essais auxquels ont été soumis les tuyaux crevés ont démontré que dans le voisinage de la soudure le métal est altéré, fendillé mais pas assez profondément pour qu'on puisse le constater par les essais de réception. Ce n'est qu'après la pose que le travail de dilatation dû à la vapeur développe les fissures; de là des explosions.

Les tuyaux en cuivre ou en acier étirés remédient à cet inconvénient.

M. Elmore a proposé une autre solution :

Le tuyau est formé par le dépôt électrolytique du cuivre sur un mandrin qui tourne lentement dans le bain. Un brunissoir en agate se déplace continuellement le long de la surface du nouveau dépôt de cuivre et réduit par la pression les cristaux en fibre. L'épaisseur du métal déposé pour chaque passage de l'outil est de $0^{\text{millim.}},18$.

Quand la couche a acquis l'épaisseur voulue, le cylindre est retiré du bain; on en détache le manchon. Le tube sans jointure ainsi obtenu présente, d'après les essais de MM. *Kir-*

Digitized by Google

kaldy, *Kennedy* et *Unwin*, une résistance à la rupture de 44 à 65 kilog. par millim. carré, avec un allongement de 5 à 7,5 p. c. MM. *Maudsley* et *Field* ont expérimenté trois tubes de même diamètre et de même épaisseur, l'un en cuivre électrolysé par le procédé Elmore, le second en cuivre étiré et le troisième en cuivre ordinaire laminé et brazé.

Ces tubes ont cédé à des pressions respectives de 240 et 150 atmosphères. Les éprouvettes découpées se sont rompues sous des charges de 36, 32 et 22 kilog. par millim. carré avec des contractions de 72 %, 12,8 % et 45 %. Le métal des tubes Elmore est facile à marteler, à étirer et à plier. L'examen microscopique indique une structure compacte et homogène que ne possède pas le cuivre étiré.

Le mode de fabrication est d'ailleurs une garantie de la *pureté* du métal.

202. Procédé direct. Le dépôt de cuivre se fait sur un mandrin *m* en plomb antimonieux (fig. 5 et 6), saupoudré de poudre de bronze (qui prévient l'adhérence du métal), plongé dans le bain et tournant lentement.

Des bruissoirs en agate *b* cheminent le long de ce mandrin, en vertu d'un mouvement de va-et-vient dont l'amplitude est réglée par arrêts *a a* qui, poussés par *a'*, établissent alternativement l'embrayage sur l'arbre *o* des poulies *p* et *p'* tournant en sens inverse.

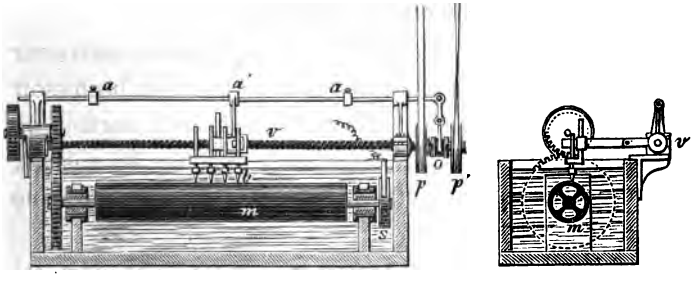


Fig. 5 et 6.

L'arbre à vis *v* tourne alternativement dans un sens puis

Digitized by Google

dans l'autre et le sabot porteur des brunissoirs qui forme écrou mobile se déplace alternativement de droite à gauche et de gauche à droite. Le cuivre est ainsi pressé couche par couche à mesure qu'il se dépose et acquiert une résistance, une homogénéité et un brillant parfaits.

Les mandrins-cathodes reçoivent le courant par des balais frottant le disque *s*; les anodes sont cintrées de façon à les envelopper.

Quand le dépôt a acquis l'épaisseur voulue, le cylindre est détaché de son axe; il suffit pour cela d'enlever deux clavettes. Puis on détache le cylindre du mandrin, soit en admettant de l'eau froide entre les œillettes du mandrin de façon à contracter celui-ci, soit en exposant le tube extérieurement à l'action de la vapeur pour le dilater, soit par le broutement produit en brunissant le cylindre sur un tour.

203. Procédé par virole à étirer. Le cuivre se dépose sur une partie du mandrin. Celui-ci retiré du bain, la virole obtenue est étirée par un certain nombre de recuits et de passages à la filière.

204. Renseignements pratiques récents. D'après un rapport qui proviendrait d'une importante usine française où le procédé Elmore a été essayé, la densité du courant était, dans des essais faits sur 5 bassins, de $2^{amp.},3$, chiffre élevé qui doit être attribué à la présence du brunissoir; la force électromotrice moyenne mesurée aux bornes de chaque bassin était $0^{volt.},9$.

L'épaisseur du cuivre déposé était de $0^{m},003$ par semaine.

Le métal des tubes obtenus a donné une tension de rupture de 52 kilog. avec un allongement de 7,5 p. c. et une striction de 10 p. c.

Le rapport de la limite d'élasticité à la tension de rupture a varié de 61 à 82 p. c., chiffre très élevé.

205. Fabrication des fils, tôles, etc. M. Elmore propose d'appliquer son procédé à la fabrication des tôles et

Digitized by Google

fils de cuivre au cuivrage, au nickelage, à l'étamage des métaux et à la fabrication du fer-blanc.

Ces usages nous paraissent moins justifiés. Aussi n'entrerons-nous pas dans le détail de ces procédés, que l'on trouvera décrits dans les brevets anglais [Voir la liste des brevets à la 13e partie] (1).

M. Elmore ne paraît d'ailleurs pas attacher une grande importance à la fabrication directe des fils ; il préfère découper ses cylindres de cuivre électrolytique en bandes spiraloïdes qui sont ensuite étirées.

On évite ainsi en tout cas la refonte préalable du cuivre électrolytique.

Les fils obtenus ainsi par M. Elmore ont une tenacité de 45 kilog. par millim. car. avec un allongement de 2 p. c. pour un fil de 2millim.,5 de diamètre. Quand le fil est recuit, l'allongement avant rupture s'élève à 25 ou 30 p. c.

La conductibilité des fils non recuits est supérieure de 2 p. c. et celle des fils recuits de 4 $\frac{1}{2}$ p. c. environ à la conductibilité du cuivre étalon de Matthiessen.

Les procédés Elmore sont exploités en grand par une société au capital de 5 millions, la « *Elmore Patent Copper Depositing C°* ».

(1) Voir aussi *La Lumière électrique ;* n° du 15 Septembre 1888.

Digitized by Google

SEPTIÈME PARTIE

RAFFINAGE DES MÉTAUX.

CHAPITRE Ier.

Séparation électrolytique des métaux.

206. Ordre de précipitation des métaux en dissolution. La séparation des métaux par voie électrolytique se fait dans un ordre différent, selon que le composé métallique est en dissolution et constitue le bain électrochimique ou que le mélange des métaux est à l'état solide, sous forme d'alliage constituant l'anode.

Dans le premier cas, les métaux du liquide seront, par l'emploi d'une anode insoluble et d'un courant de faible intensité dont on augmentera progressivement la force électromotrice, précipités successivement sur la cathode.

Si l'on dresse la liste des sels composant le bain, en commençant par celui qui demande, pour se décomposer, le moins d'énergie et en finissant par le sel qui en exige le plus, le métal du premier se déposera d'abord avec la force électromotrice minima qu'exige sa libération ; le métal du second sel se déposera ensuite aussitôt que l'on aura amené la force électromotrice à la valeur strictement nécessaire et ainsi de suite, en finissant par le métal du dernier sel, qui ne se précipitera à son tour que sous la force électromotrice demandée par le sel dont il fait partie. *Dans cette liste, le métal d'un*

Digitized by Google

sel est appelé électronégatif par rapport aux métaux des sels qui suivent et électropositif par rapport aux métaux des sels qui précèdent.

Prenons un exemple :

D'après les déterminations des chaleurs de formation, on peut dresser, pour une solution sulfurique, la liste suivante, en classant les métaux dans l'ordre que nous venons d'indiquer :

Métaux	Nombre de calories exigées par équivalent pour la décomposition du sulfate dissous en acide dissous, métal et oxygène (1).
Argent	10,7 (2)
Cuivre	29,4
Plomb	36,2
Fer (max.)	37,5
Nickel	43,8
Cadmium	45,1
Zinc	54,9

Dans ce cas, comme on le voit par la faible différence des deux chiffres 43,8 et 45,1, le nickel n'est guère plus électronégatif que le cadmium ; en revanche, l'argent est notablement plus électronégatif que le cuivre et les métaux suivants.

207. Cas où la séparation est assez parfaite. La séparation est difficilement parfaite ; les derniers restes d'un métal sont toujours précipités en mélange avec le métal voisin dans la série *(influence des masses).*

La séparation est d'autant mieux obtenue :

1. Que le bain est moins riche en métal électropositif. C'est ainsi que si l'on soumet à un courant de 5 ou 6 éléments ordi-

(1) En divisant chacun de ces chiffres par 23, on obtiendrait en volts la valeur correspondante de la force électromotrice de dissociation minima [§ 28].

(2) Dont 7,2 pour la séparation de l'oxyde et de l'acide et 3,5 pour la dissociation de l'oxyde en métal et l'oxygène (voir les tableaux des chaleurs de formation, 12e partie) ; les chiffres suivants sont obtenus de la même façon.

Digitized by Google

naires un mélange de 1 équivalent de nitrate d'argent successivement avec 2, 4, 8, 16, 32, 64 équivalents de nitrate de cuivre dans 100 équivalents d'eau distillée, le cuivre commence seulement à se précipiter quand la solution renferme un peu plus de 60 équivalents de nitrate de cuivre pour 1 équivalent de nitrate d'argent (Becquerel).

De même, un liquide formé d'un mélange de 99 p. c. de sulfate ferreux et 1 p. c. de sulfate de cuivre donne à la cathode du cuivre mélangé de fer, tandis qu'avec une proportion moindre de sulfate de fer, le cuivre pourra se précipiter seul au début de l'électrolyse.

On peut expliquer ce fait d'une façon générale en disant que, quand le bain est riche en métal électropositif, la partie de ce métal qui se précipite à chaque instant ne trouve pas, dans le voisinage de la cathode, une quantité de sel du métal électronégatif suffisante pour se redissoudre complètement.

2. Que le métal à séparer est plus électronégatif par rapport au métal ou aux métaux à laisser dans le bain.

3. Que le rapport de l'intensité du courant à la surface d'électrodes c'est-à-dire la *densité* du courant est plus faible. Si l'intensité est grande, la décomposition est trop rapide et la redissolution du métal électropositif n'a pas le temps de s'opérer.

4. Que le nombre des métaux dissous dans le bain est moindre. Quand le mélange est complexe, on ne peut viser qu'à une séparation par groupes. Le mieux alors est d'opérer avec un courant constant en changeant successivement la nature de la solution. C'est ainsi qu'on pourra obtenir :

Un premier groupe, comprenant *l'or*, *le platine*, *l'étain*, *l'antimoine*, *l'arsénic*, *le cuivre*, *le mercure*, *l'argent*, *le bismuth*, *le plomb* (une partie du plomb, de l'argent et du bismuth pourront se retrouver à l'anode à l'état de bioxydes), en rendant la solution *fortement acidulée d'un acide minéral* (de 4 p. c. d'acide nitrique par exemple).

Digitized by Google

Un deuxième groupe, comprenant *le cadmium*, *le manganèse* (celui-ci à l'anode comme bioxyde), en rendant ensuite la solution restante *faiblement acidulée d'un acide minéral.*

Un troisième groupe, comprenant *le fer*, *le nickel*, *le cobalt*, *le zinc*, en rendant ensuite la solution alcaline ou acidulée d'un acide organique libre (acide oxalique, tartrique, acétique).

Un quatrième groupe, comprenant *les métaux terreux*, *alcalino-terreux* et *alcalins* restés en solution.

Mais nous tombons ici dans le domaine de l'analyse électrochimique, qui pourra servir de guide dans chaque cas.

208. Ordre de précipitation des métaux à l'état solide. Dans le cas où l'on veut séparer des métaux réunis à l'état solide, le mélange (ou l'alliage) de métaux est employé comme anode et, si l'on dresse la liste des métaux de la même façon qu'on vient de le voir, en commençant par celui qui, pour se combiner à l'acide du bain électrolytique, dégage la plus petite quantité de chaleur, le métal qui occupe le dernier rang de la série, c'est-à-dire le plus électropositif, se précipitera d'abord, puis l'avant-dernier et ainsi de suite, en finissant par le premier ou le plus électronégatif. C'est la confirmation de la loi de Sprague. Il n'y a ici de force nécessaire que celle qui sert à dissocier les métaux alliés et à les transporter à la cathode. Dans le cas le plus général où, comme dans le raffinage des métaux, l'un des métaux constituants domine dans l'alliage, l'énergie de dissociation est très faible. Il va de soi que les métaux de l'anode qui ne peuvent former des sels solubles avec l'acide du bain restent inattaqués à l'anode.

209. Cas où la séparation est assez complète. *On pourra obtenir d'une façon assez complète :*

1. La séparation d'un métal soluble d'avec un métal insoluble dans le liquide électrolytique employé. Par exemple, une anode composée d'un alliage de cuivre et de plomb, dans un bain de sulfate de cuivre donnera le cuivre précipité à la

Digitized by Google

cathode et le plomb inattaqué à l'anode, bien que celui-ci soit plus électropositif que celui-là.

Si les métaux insolubles sont en très petite proportion, ils tombent à l'état de schlamms sur le fond; sinon ils restent à l'état de carcasse solide à l'anode; dans ce dernier cas, il peut se faire que cette carcasse finisse, au terme de l'opération, par se dissoudre, si peu soluble qu'elle soit, pour précipiter ses métaux à la cathode; ce qu'il faudra éviter avec soin.

2. La séparation de deux métaux solubles tous deux dans le bain employé, si la proportion du métal électronégatif est faible, s'il est notablement plus électronégatif que l'autre et si l'on a soin de faire usage d'un courant de faible intensité relativement à la surface d'électrodes; ce sont en effet les trois conditions les plus favorables pour empêcher la dissolution du métal électronégatif.

D'après M. Kiliani, dans un alliage de 1 partie d'argent et 2 parties de cuivre, l'argent commencerait déjà à se précipiter aussitôt que l'anode renferme 9 p. d'argent et 1 p. de cuivre; tandis que si l'alliage renferme 1 p. d'argent pour 9 p. de cuivre, on obtient du cuivre pur jusqu'à ce que l'anode renferme 99 p. d'argent pour 1 p. de cuivre.

3. La séparation de deux métaux tous deux solubles dans le bain employé, même quand l'alliage est riche en métal électronégatif, si, tout en se servant d'un courant de faible intensité, on interpose entre l'anode et la cathode un cadre contenant des grenailles du métal électropositif, pour précipiter le métal électronégatif qui pourrait entrer en dissolution.

Par exemple, en employant une anode composée de cuivre et d'argent, un bain d'acide sulfurique dilué et un cadre contenant de la grenaille de cuivre maintenue de chaque côté par une toile de coton [procédé André, § 236], l'argent dissous est précipité par le cuivre et ne peut arriver à la cathode.

4. La séparation de deux métaux tous deux solubles dans le bain si, par un artifice, on parvient à permettre la *réduc-*

Digitized by Google

tion partielle seulement du sel de l'un des métaux. M. Marchese [voir 8e partie le traitement des minérais] empêche la précipitation simultanée du fer et du cuivre dans un voltamètre *sulfure double de cuivre et de fer — sulfate double de cuivre et de fer — cuivre*, en maintenant dans le bain une proportion convenable de sulfate ferrique. Par une circulation bien réglée, le sulfate ferreux échappe à l'action électrique aussitôt qu'il est formé. Le liquide, électrolysé une première fois, est amené en contact avec des oxydes de fer et de cuivre. Le sulfate ferreux se peroxyde en même temps que le liquide, grâce à l'acidité du bain, se recharge d'une nouvelle quantité de sulfate de cuivre. La circulation ramène alors la solution dans les vaisseaux électrolytiques et la même série de phénomènes se reproduit jusqu'à ce que le liquide, trop chargé de sels de fer, soit soumis à une cristallisation qui élimine ces derniers à l'état de vitriol vert. Le fer échappe ainsi à la réduction et le cuivre seul est obtenu à la cathode.

Chaque cas particulier doit être étudié avec soin; il est quelquefois possible d'obtenir, grâce à un petit détail, des résultats importants.

Ainsi, quand on doit électrolyser du cuivre argentifère et aurifère, on fait usage d'un bain de nitrate de cuivre. L'or, insoluble dans le bain, reste à l'anode et tombe au fond; le cuivre, plus électropositif que l'argent, se précipite d'abord pur à la cathode et, à la fin, le mélange d'argent et de cuivre qui se dirige vers la cathode est pulvérulent *(si le courant est convenablement affaibli)* et tombe sous la cathode.

En laissant ce dépôt en contact avec le liquide pendant quelque temps après l'électrolysation, le cuivre finement divisé du dépôt précipite l'argent de la solution et l'on finit par obtenir à la cathode le cuivre recouvert par une mince couche de cuivre argentifère compact et la plus grande partie des métaux nobles sur le fond à l'état de schlamms.

210. Cas des réactions à étapes successives.

Digitized by Google

Il y a lieu de distinguer le cas où un composé peut arriver à une formule finale par deux transformations successives.

Exemple : Le sulfate ferrique $Fe_2(SO_4)_3$, soumis à l'action réductive du courant, donne d'abord du sulfate ferreux $FeSO_4$ puis du fer métallique.

Il faut alors avoir égard à cela dans le calcul de la force électromotrice nécessaire, qui est moindre pour arriver à la première étape que pour arriver à la seconde. On comprend ainsi que *de deux réactions possibles, celle qui exigera le moins de calories pour commencer se produira de préférence, quand bien même, au total, elle exigerait un plus grand nombre de calories.* C'est qu'alors, en réalité, le travail accompli est fait en deux étapes exigeant chacune une force électromotrice inférieure à la force électromotrice nécessaire pour opérer la décomposition intégrale.

Ainsi, dans l'exemple que nous venons de citer, $Fe_2(SO_4)_3$ se réduit en $FeSO_4$ sous une force électromotrice ε ; puis $FeSO_4$ en Fe sous une autre force électromotrice ε'.

$e = \varepsilon + \varepsilon'$ est la force électromotrice nécessaire pour réduire d'un seul coup $Fe_2(SO_4)_3$ en fer métallique.

211. Moyens de changer les propriétés électrochimiques relatives de certains métaux. L'examen des tableaux [12e partie] montre qu'un métal peut être, par rapport à un autre, tantôt électropositif, tantôt électronégatif, suivant la combinaison dont ces deux métaux font partie. Les différents métaux ne seront pas classés dans le même ordre quand on les considère à l'état d'oxydes, de sulfures, de chlorures, d'azotates, etc. Pour fixer les idées, nous donnons ci-dessous les trois séries de 6 métaux, selon qu'on les étudie en combinaison avec le soufre, à l'état de chlorures solides et à l'état de chlorures dissous. Dans ces séries, chaque métal est électronégatif par rapport à tous ceux qui le suivent et électropositif par rapport à tous ceux qui le précèdent ; chaque composé y est représenté par sa formule atomique :

Digitized by Google

Sulfures solides.	Chlorures solides.	Chlorurés dissous.
CuS	$CuCl^2$	$HgCl^2$
PbS	$HgCl^2$	$CuCl^2$
NiS	$FeCl^2$	$PbCl^2$
HgS	$PbCl^2$	$NiCl^2$
CoS	$NiCl^2$	$CoCl^2$
FeS	$CoCl^2$	$FeCl^2$

Cette observation peut être mise à profit pour séparer certains métaux. Si c'est possible, on les amènera dans une combinaison pour laquelle le métal à séparer est, par rapport aux autres métaux contenus, électronégatif ou électropositif, selon qu'on électrolyse une solution ou qu'on travaille sur anode soluble.

On peut encore, dans certains cas, changer les propriétés relatives de certains métaux par des additions. Ainsi l'argent, le cuivre, qui sont électronégatifs par rapport au plomb dans les solutions chlorhydriques ordinaires, peuvent devenir électropositifs par rapport à ce métal en solution alcaline.

Nous ferons remarquer à ce sujet que les données thermochimiques sont loin d'être suffisantes pour déterminer dans tous les cas l'ordre de précipitation. Certains sels, particulièrement les sels doubles, sont peu étudiés sous ce rapport; aussi l'opérateur est-il souvent réduit à ses essais personnels.

Il va de soi que, pour faciliter la séparation des métaux des solutions métalliques, on pourra, surtout dans les traitements industriels, combiner avec les procédés électrochimiques, les moyens ordinaires. Par l'élimination préalable d'un des métaux à l'aide d'une base plus forte engagée dans la solution, on peut souvent simplifier le problème. Ainsi, le fer au maximum pourra être éliminé d'une solution de fer, de zinc et de certains autres métaux, en chauffant le liquide avec de l'oxyde de zinc. Le fer sera précipité à l'état d'oxyde ferrique et remplacé par un sel de zinc.

Digitized by Google

CHAPITRE II.

Affinage des métaux.

212. Avantages de l'affinage par l'électrolyse. L'affinage électrolytique des métaux offre deux avantages qui rendent difficile la comparaison avec les méthodes ordinaires; il permet en effet :

1. D'obtenir un métal affiné d'une pureté tout-à-fait exceptionnelle.

2. De recueillir à l'état de boues insolubles les plus petites teneurs en métaux précieux.

On a tenté le raffinage électrolytique du cuivre, du plomb, du zinc, de l'argent, du nickel; mais le seul métal raffiné industriellement par la voie électrochimique est le cuivre. Nous décrirons toutefois les divers procédés.

RAFFINAGE DU CUIVRE. — PROCÉDÉ ELKINGTON.

213. Principaux ateliers de raffinage du cuivre. Le premier brevet ayant pour objet le raffinage du cuivre a été pris en 1866 par Elkington, qui se servait de machines à courants alternatifs redressés. Actuellement, cette opération est pratiquée industriellement dans plusieurs usines, tant en Angleterre que sur le continent. Nous citerons, pour l'Allemagne, la *Norddeutsche Affinerie* à Hambourg, la fonderie de *Oker* en Saxe, les mines du *Mansfeld*, l'usine de *Moabit* (Berlin); pour la France, les maisons *Œschger et Mesdach* à Biache-Saint-Waast (Pas-de-Calais), *H. Roux* à Marseille, *Lyon-Allemand*, à Paris; pour l'Angleterre, les maisons *El-*

Digitized by Google

kington et *Elliott* à Selly Oak (Birmingham), *Vivian et Lambert* à Swansea. Parmi ces installations, les unes ne dépassent pas en production le chiffre modeste de 250 kilog. (H. Roux), les autres atteignent le chiffre beaucoup plus élevé de 7500 kilog. (Norddeutsche Affinerie) par jour.

En Amérique fonctionnent des raffineries plus importantes, entre autres celles de MM. *Balbach* à Newark (New Jersey) et de la « *Bridgeport Copper C°* » à Bridgeport (Connecticut); la première raffine 10 tonnes, la seconde 17 tonnes par jour.

214. Conditions pour obtenir du cuivre électrolytique très pur. Le cuivre électrolytique se paie 100 à 125 fr. par tonne plus cher que le *best selected* anglais, car sa pureté est remarquable et on l'emploie pour fabriquer les fils de haute conductibilité. Toutefois, elle n'est pas la même dans toutes les raffineries et, pour n'avoir aucune déception sous ce rapport, il faut :

1. Opérer sur des cuivres bruts qui ne contiennent pas trop de métaux étrangers et surtout de nickel, de cadmium, de fer, de zinc, de bismuth. Les chiffres du § 206 montrent en effet que le cuivre est moins électropositif que les quatre premiers. Quant au bismuth, dont le sulfate est soluble, il est le plus électropositif de la série. Ils doivent donc se précipiter avec le cuivre. On pourra recueillir à l'anode en totalité, l'or et le plomb, insolubles, et l'argent, plus électronégatif. L'arsénic et l'antimoine resteront à peu près complètement aussi dans les résidus. Enfin, on pourra obvier assez efficacement à la présence du fer par un renouvellement fréquent de la solution.

2. Choisir convenablement le liquide électrolytique et veiller à ce que sa composition ne change pas sensiblement au cours de l'opération.

3. Donner au courant une intensité convenable et en rapport avec la surface des anodes.

4. Ecarter suffisamment les anodes des cathodes.

215. Composition du liquide électrolytique; sa

Digitized by Google

résistance spécifique. On fera usage d'un bain obtenu avec du sulfate de cuivre *pur* et on le maintiendra *légèrement acidulé*. Si, par suite de la moindre concentration du bain, la dépense de force est un peu plus élevée, on obtiendra en revanche un dépôt possédant une plus grande tenacité. Quand le bain est chargé de fer, on le *purifie* par cristallisation. On aura soin aussi de maintenir dans la salle des bains une température de 20 à 25 degrés centigrades. Il est à conseiller de faire communiquer tous les bains pour uniformiser leur composition.

La meilleure solution pour l'affinage électrolytique du cuivre est celle qui contient 18,26 de sulfate de cuivre cristallisé, ou 12,42 de sulfate anhydre pour 100 d'eau en poids. Elle marque de 16 à 18 degrés Beaumé. A froid, sa résistance spécifique est 32 ohms; mais, si l'on tient compte de la température du bain pendant l'opération, température que l'on peut évaluer à 20 degrés centigrades, de la teneur en acide qui augmente après quelques heures de marche, on comprend facilement que ce chiffre soit trop élevé. De plus, la tranche liquide interposée entre les plaques n'est pas exactement celle qui est déterminée par les surfaces d'anodes; elle est en réalité augmentée à la partie inférieure et sur les côtés verticaux, par suite de l'épanouissement du courant passant de l'anode à la cathode. Toutes ces raisons font que l'on peut admettre comme résistance spécifique de la solution cuivrique au cours du raffinage, 20 à 22 ohms.

216. Densité du courant. M. Sprague, à la suite d'expériences exécutées avec soin, conseille de donner 1 ampère d'intensité par 33 centim. carrés (soit 300 ampères par mètre carré) de surface d'anodes avec des anodes en cuivre chimiquement pur.

Mais, dans la pratique, les bains sont moins homogènes et sujets à d'assez fortes variations de composition. Aussi est-il prudent, si l'on veut obtenir un bon dépôt, de prendre comme maximum *100 ampères par mètre carré de surface d'anodes*.

Digitized by Google

Dans bien des raffineries on est resté, à cause de l'impureté de cuivre à raffiner, bien au-dessous de cette limite, comme l'indique ce tableau :

Ateliers.	Densité du courant en ampères.	Epaisseur du dépôt par heure correspondant en millimètres.
Norddeutsche Affinerie (2me installation)	20	0,001
Raffinerie H. Roux à Marseille. . . .	23	0,001144
Norddeutsche Affinerie (1re installation).	60	0,003
Raffinerie Œschger & Mesdach. . . .	60	0,003
Elliott's Metal Company	200	0,01

217. Distance entre les anodes et les cathodes. La distance entre les anodes et les cathodes doit être comprise entre $0^m,02$ et $0^m,10$, généralement $0^m,05$, pour obvier aux contacts. On peut toutefois marcher avec un écart de $0^m,04$, à condition d'apporter à la mise en place des anodes et à leur attache aux conducteurs tout le soin possible.

On peut réaliser ainsi des bains dont la résistance soit comprise entre $0^{ohm},0008$ et $0^{ohm},0022$ par mètre carré du surface d'anodes. Généralement, ce chiffre varie de $0^{ohm},001$ à $0^{ohm},003$. Nous adopterons $0^{ohm},0025$ comme moyenne.

218. Epaisseur des anodes et des cathodes. Pour ne pas immobiliser de trop grandes quantités de métal, on fera bien de limiter l'épaisseur des anodes à $0^m,01$. Comme la partie supérieure tend à s'user plus rapidement, il est préférable de leur donner à la coulée une section allant en diminuant de haut en bas.

Pour l'épaisseur des cathodes, qui est aussi réduite à son minimum, il n'est guère possible de descendre au-dessous de $0^m,001$.

219. Force électromotrice nécessaire ; force contre-électromotrice. A l'atelier de la *Norddeutsche Affinerie*, la force électromotrice fournie par la dynamo est de 8 volts pour 40 bains en série (1re installation), soit $0^{volt},2$ par bain, et de 27 volts pour 120 bains (2me installation), soit $0^{volt},225$ par bain. A *Oker*, la force électromotrice est de 3 à

Digitized by Google

6 volts pour 12 bains, soit $0^{volt},225$ à $0^{volt},5$ par bain On peut donc adopter comme chute de potentiel la moyenne de $0^{volt},3$ par bain. Ce chiffre doit varier d'ailleurs avec la pureté du cuivre à affiner et les conditions de marche que l'on veut s'imposer. En effet, plus le cuivre est impur, plus la polarisation à vaincre est forte et nous avons vu que le rapport entre la force contre-electromotrice totale et la différence de potentiels des anodes doit avoir une valeur donnée par le rendement que l'on veut obtenir.

On pourra prendre comme valeur moyenne de la polarisation $0^{volt},1$, bien qu'elle descende, pour le cuivre peu chargé de métaux étrangers, jusqu'à quelques centièmes de volt.

220. Composition des boues; leur influence sur la solution. Voici une analyse de boues rapportée par M. Gore :

Plomb	27,70	Chlore	0,70
Eau et oxygène	21,05	Fer	0,60
Cuivre	19,40	Nickel	0,20
Antimoine	7,35	Or	0,01
Soufre	6,35	Matières terreuses	4,35
Argent	5,61	Matières organiques	0,20
Arsénic	5,20		
Bismuth	1,25		99,97

Plusieurs constituants des boues sont lentement dissous. Les arséniates et les antimoniates sont graduellement décomposés par l'acide sulfurique pour donner des sulfates. Le soufre, le carbone, la silice, l'or, le platine, l'argent, les sulfates de plomb et de chaux, sont peu affectés. Il est à conseiller, pour éviter d'enrichir la solution de substances impures, particulièrement de bismuth et d'antimoine, d'enlever les boues assez souvent, au plus tard tous les trois mois.

221. Traitement des produits. Le cuivre précipité peut être assez facilement détaché des cathodes et fondu; les cathodes peuvent ainsi être remises au bain.

Les boues contenant les métaux précieux sont lavées d'abord, puis passées à un crible pour en séparer les débris de cuivre;

Digitized by Google

enfin on les soumet à une fonte réductive après y avoir mélangé de la litharge et le produit de cette fonte est coupellé.

222. Conditions que doit remplir un atelier de raffinage. L'atelier doit être bien couvert, sec et l'on doit y maintenir une température modérée uniforme [§ 215]. Il doit être muni d'un chariot roulant ou de grues pour la manœuvre des anodes et des bacs. Les cuves doivent être isolées, les connexions d'un accès facile ; la circulation du liquide convenablement assurée. Pour ce dernier point, comme pour la mode de suspension des anodes et des cathodes, voir § 69.

Nous allons décrire deux installations, choisies parmi celles que nous avons citées de façon à présenter une différence considérable.

223. Affinerie de Hambourg. La *Norddeutsche Affinerie* possède deux installations.

La seconde, et la seule dont nous nous occuperons, parce qu'elle est un perfectionnement de la première, présente en double la disposition suivante :

Deux machines Gramme, type n° 1, couplées en tension et débitant à 1500 tours, 300 ampères avec 27 volts de force électromotrice totale, alimentent 120 bains montés en tension. Chaque bain a 15 mèt. carrés de surface d'anodes, ce qui correspond, ainsi que l'indique le tableau § 216, à une densité de 20 ampères par mètre carré de surface d'anodes.

La résistance d'un bain est $0^{ohm},00084$ et celle de toute la batterie :

$$0,00084 \times 120 = 0^{ohm},1008, \text{ soit } 0^{ohm},1.$$

La quantité de cuivre affiné est 900 kilog. par 24 heures.

La force motrice dépensée, 12 chevaux, ou 86177 kgmèt par kilogramme de cuivre traité.

Ces données permettent de déterminer les autres éléments : Ainsi, la résistance par mètre carré est :

$$0,00084 \times 15 = 0^{ohm},0126.$$

Si l'on admet $0^{ohm},0025$ comme résistance par mètre carré

Digitized by Google

pour une tranche de $0^m,01$ d'épaisseur, la *distance entre les anodes et les cathodes* est :

$$\frac{0,0126}{0,0025} = 0^m,0504, \text{ soit } 0^m,05.$$

Le dépôt par bain et par heure est :

$$\frac{900000}{24 \times 120} = 312 \text{ gr.}$$

et, comme 1 ampère libère $1^{gr},19$ de cuivre en 1 heure, l'intensité en régime de marche est :

$$\frac{312}{1,19} = 262 \text{ amp.}$$

Le cuivre affiné dans cet atelier étant très pur, nous supposons la polarisation égale à $0^{volt},03$ seulement.

Elle équivaut à une résistance métallique de :

$$0,1 - \frac{27 - 0,03 \times 120}{262} = 0,1 - 0,089 = 0^{ohm},011.$$

Si nous supposons aux conducteurs en cuivre un développement de 150 mèt. et 1 cent. c. de section, leur résistance sera environ 150 microhms ou $0^{ohm},000015$.

La résistance totale du circuit extérieur, y compris la résistance équivalente à la polarisation, est :

$$0,1 + 0,011 + 0,000015 = 0^{ohm},111015.$$

Adoptons $0^{ohm},111$, ce qui revient à négliger la résistance des conducteurs.

Si nous admettons que la résistance intérieure des générateurs soit $\frac{1}{10}$ de celle du circuit extérieur, elle sera approximativement $0^{ohm},011$.

Nous possédons ainsi tous les éléments du travail théorique :

$$T = \frac{0,03 \times 120 \times 262 + (262)^2 \times (0,111 + 0,11)}{9,8} = 9317 \text{ kgmèt.}$$

ce qui correspond à $9^{chev.-v.},5$ environ.

En admettant pour la dynamo un rendement électrique de 0,80, ces $9^{ch.-v.},5$ correspondent à une force effective de 12 chevaux, ou $1^{ch.-v.},33$ par 100 kil. de cuivre et par 24 heures ; c'est en effet la force renseignée par la direction.

Digitized by Google

Il est aisé de calculer que la *polarisation consomme environ* $\frac{1}{8}$ *et les résistances de toutes sortes, les* $\frac{7}{8}$ *du travail total théorique* et que la force théorique consommée par la précipitation en 24 heures de 100 kilog. de cuivre est :

$$\frac{9,5}{9} = 1^{\text{chev.-v.}},05,$$

dont $0^{\text{chev.-v.}},13$ par la polarisation et $0^{\text{chev.-v.}},95$ par les résistances.

Si toutes les indications de la direction sont exactes, on peut en conclure que les chiffres supposés, spécialement la force contre-électromotrice de polarisation, sont à peu près conformes à la réalité.

224. Affinerie de Marseille. Voici d'après M. H. Fontaine, les principales données concernant l'installation de M. H. Roux :

Nombre de bains.	40
Nombre de plaques par bain	115
Longueur des plaques	$0^{m},68$
Largeur des plaques	$0^{m},15$
Epaisseur des plaques	$0^{m},01$
Hauteur d'immersion de chaque plaque. . . .	$0^{m},58$
Epaisseur des cathodes.	$0^{m},0005$
Distance entre les anodes et les cathodes . . .	$0^{m},05$
Poids total du cuivre en traitement	55 tonnes
Machine Gramme employée	n° 1
Nombre de tours par minute	850
Poids de cuivre purifié par heure	$10^{k},40$
" " " jour	250 kilog.
Poids du charbon dépensé par jour	240 "
Force motrice employée	5 chev.
Coût de l'installation : bains, machine Gramme et moteur à vapeur	25000 fr.
Capital immobilisé	150000 "

On peut déduire de ces données :

Dépôt par bain et par heure : 260 gr.

Intensité du courant : 219 amp.

Résistance d'un bain : $0^{\text{ohm}},00125$.

Résistance de la chaine : $0^{\text{ohm}},05$.

Digitized by Google

Comme nous n'avons aucune donnée sur la pureté du cuivre à affiner, calculons le travail théorique absorbé par la résistance des bains, en négligeant la force contre-électromotrice due à la polarisation :

$$T = \frac{(219)^2 \times 0,05}{9,8} = 245 \text{ kgmèt.}$$

Ce qui correspond à $3^{\text{chev.-v.}},27$ ou à $1^{\text{chev.-v.}},30$ par 100 kilog. de cuivre affiné en 24 heures.

En tenant compte du travail perdu dans l'échauffement de l'induit, on arriverait à $1^{\text{chev.-v.}},45$ environ.

Si l'on rapproche ce chiffre 1,45 du chiffre correspondant (0,95) de l'atelier de Hambourg, on voit que, en négligeant des deux côtés la polarisation et en se plaçant dans les mêmes conditions à peu près comme composition de bain, le travail consommé par les résistances métalliques est assez différent dans ces deux installations.

En supposant dans les deux ateliers le même facteur pour la polarisation, l'énergie consommée à Marseille serait

$$1,45 + 0,13 = 1^{\text{chev.-v.}},58,$$

ce qui, en admettant encore un rendement électrique de 0,80, correspond à $1^{\text{ch. v.}},97$ de force effective.

M. Fontaine renseigne en effet 5 chevaux pour 250 kilog. de cuivre en 24 heures, ou 2 chevaux effectifs par 100 kilog.

La différence avec la force ($1^{\text{ch.-v.}},33$) consommée à Hambourg est donc due surtout à la plus grande résistance de la chaîne.

En faisant usage de bains plus résistants, comme dans les affineries anglaises, on arrive à une dépense de force encore plus considérable. A l'*Elliott's Metal C°*, elle s'élève à plus de 4 chevaux.

Un autre défaut de l'atelier de Marseille réside dans le peu d'importance de l'installation ; le poste frais généraux est trop chargé.

225. Considérations générales pour installer

Digitized by Google

une affinerie de cuivre. Il est convenable qu'une affinerie puisse traiter par 24 heures au moins une tonne ou mieux deux tonnes de cuivre. Les considérations générales exposées à la 1re partie retrouvent d'ailleurs leur place ici :

Si la force motrice coûte cher, on vise à l'économiser. C'était le cas à Marseille, où le charbon revient au moins à 35 fr. la tonne ; on a eu tort de n'en pas tenir compte. Si, au contraire, elle est à bon marché, on a surtout en vue de réduire au minimum le capital immobilise, spécialement le poids de métal en traitement.

C'est le cas pour les usines anglaises, qui ont le charbon à 6 ou 7 fr, et pour celles qui possèdent des moteurs hydrauliques. Enfin, dans des conditions intermédiaires entre celles que nous venons d'indiquer, on aura tout avantage à faire une consommation moyenne de force motrice et à donner à l'installation et au métal immobilisé dans le traitement une importance moyenne. C'est le cas de la *Norddeutsche Affinerie*, qui doit payer le charbon aux environs de 20 fr.

Il faut remarquer toutefois que, même dans les conditions les plus favorables au point de vue de la force motrice, la force de 4 chevaux est exagérée. Que l'on fasse usage de machines à vapeur ou de moteurs hydrauliques, les frais d'établissement, d'amortissement, de réparations, de graissage, augmentent rapidement avec la force des machines et équilibrent bientôt l'économie réalisée dans l'installation des bains. Nous croyons donc qu'*il ne faut pas dépasser une dépense de 2 à 2,5 ch.-vap. par 100 kil. de cuivre affinés en 24 heures.*

226. Application. PROPOSONS-NOUS D'ÉTABLIR UNE AFFINERIE CAPABLE DE PRODUIRE EN 24 HEURES UNE TONNE DE CUIVRE ÉLECTROLYTIQUE, EN NOUS PLAÇANT DANS LES CONDITIONS SUIVANTES :

LE CUIVRE A AFFINER EST DE PURETÉ MOYENNE ;

LE CHARBON DE CHAUFFERIE COÛTE 15 FR. LA TONNE ET L'ON VEUT MARCHER EN DÉPENSANT UNE FORCE EFFECTIVE DE

Digitized by Google

2 CHEV. VAP. PAR 100 KILOG. DE CUIVRE AFFINÉS EN 24 HEURES.

LE PRIX DU CUIVRE COMMERCIAL EST 1750 FR. LA TONNE ;

LE TERRAIN A BATIR SE PAIE SUR LE PIED DE 50,000 FR. L'HECTARE.

LES MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION ET LA MAIN-D'ŒUVRE SE PAIENT UN PRIX MOYEN.

Force théorique. En admettant pour la dynamo un rendement électrique de 0,80, les 2 chevaux effectifs correspondent à

$$2 \times 0{,}80 = 1^{\text{chev.-v.}}60$$

ou 120 kgmèt. par 100 kilog. de cuivre.

Travail théorique. L'équation du travail dépensé en 1 seconde pour précipiter 1000 kilog. de métal par 24 heures est :

$$\frac{I^2R + eI}{9.8} = 1200.$$

Si l'on donne à e une valeur de $0^{\text{volt.}},1$, cette équation contient encore deux inconnues I et R. On pourra attribuer successivement à l'une d'elles diverses valeurs, dégager chaque fois l'autre, établir dans chaque cas le prix de revient de l'affinage, et s'arrêter aux valeurs correspondantes de ces deux inconnues qui donnent le prix de revient le plus avantageux.

Calculons les résultats que fournirait la marche avec une dynamo débitant 500 ampères.

Résistance de la chaîne. La résistance R de la série des bains est donnée par l'équation :

$$\frac{(500)^2 \times R + 0{,}1 \times 500}{9.8} = 1200.$$

On en tire : $R = 0^{\text{ohm}},0468.$

Nombre de bains. Il s'agit de transporter en 24 heures, 1000 kilog. de cuivre ou en 1 seconde $11^{\text{gr}},58$, ce qui exigera

$$\frac{11{,}58}{0{,}0003347} = 34558 \text{ coulombs.}$$

Il faudra donc :

$$\frac{34558}{500} = 70 \text{ bains.}$$

Résistance d'un bain :

Digitized by Google

$$\frac{0,0468}{70} = 0^{\text{ohm}},00068.$$

Surface d'anodes par bain. Si la distance entre les anodes est $0^{m},05$ et la résistance spécifique par mètre carré 0,0025, la surface d'anodes par bain est :

$$s = \frac{5 \times 0,0025}{0,00068} = 18 \text{ à } 19 \text{ mèt. car.}$$

Densité du courant. Dans ces conditons, le nombre d'ampères par mètre carré de surface d'anodes est :

$$\frac{500}{18} = 26.$$

Ce chiffre est convenable.

Force électromotrice aux bornes. La machine devra fournir aux bornes une différence de potentiels donnée par l'équation :

$$\frac{E \times 500}{9,8} = 1200.$$

D'où l'on tire : $E = 23^{\text{volts}},5.$

Résistance équivalente à la force contre-électromotrice. La différence entre les valeurs de R données par les deux équations :

$$\frac{(500)^2 \times R + 0,1 \times 500}{9,8} = 1200$$

et

$$\frac{(500)^2 \times R}{9,8} = 1200$$

donne $0^{\text{ohm}},0002$. C'est la résistance équivalente à la force contre-électromotrice.

Frais d'installation.

Moteur à vapeur de 20 chevaux	fr.	12 000
Une dynamo débitant 500 ampères avec $23^{\text{volts}},5$ aux bornes sur un circuit extérieur de résistance égale à $0,0468 + 0.0002 = 0^{\text{ohm}},047$		6 000
Soixante-dix bains de $1^{\text{mèt. cub.}},25$ à 250 fr., la solution comprise.		17 500
Conducteurs :		
A reporter	fr.	35 500

Digitized by Google

Cathodes : 18 × 70 = 1200 mèt. car. de feuilles de 0m,001 d'épaisseur. .	10080 kil.	Report fr.	35 500
Conducteurs : 50 × 70 = ...	3500 »		
Total	13580 kil. à 2fr.,50		33 050
Cuivre en traitement :			
1260 mèt. car. d'anodes de 0m,01 d'épaisseur ou 100800 kilog. à 1fr.,75			176 400
Terrain :			
Salle des bains	200 m. c.		
Salle de lixiviation et de cristallisation.	200 »		
Salle des machines	100 »		
Magasin et bureaux, cour	1000 »		
Total	1500 » . .		500
Constructions et accessoires			60 000
Fonds de roulement			150 000
		Total fr.	476 850

Frais d'affinage par année (pour 300 tonnes de cuivre affiné.)

Charbon, 2kil.,5 par cheval-heure pour une machine de 20 chevaux en 300 jours de travail.		fr.	5 400
Graisse, huile et divers, 5 fr. par jour, soit par année .			1 500
Main-d'œuvre :			
2 machinistes-chauffeurs à 6 fr. .	12		
2 surveillants à 5 fr.	10		
4 ouvriers à 3 fr.	12		
Total par jour	35 soit par année		10 200
Frais généraux			12 000
Entretien et amortissement :			
a) des machines, 18 000 fr. à 10 p. % .	1 800		
b) des bassins, 17 500 » à 15 p. % .	2 625		
c) des constructions, 60 000 » à 5 p. % .	3 000		
Total . .			7 425
Intérêts de la valeur du métal immobilisé 210 350 fr, à 5 %.			10 517
Intérêts de la valeur du terrain			375
Intérêts du fond de roulement, 150 000 fr. à 5 % . .			7 500
		Total fr.	54 917

Prix de revient de l'affinage d'une tonne de cuivre.

$$\frac{44\ 917}{300} = 183^{\text{fr.}},50.$$

Digitized by Google

On remarquera que le rendement électrolytique est bas, puisque le rapport de la force contre-électromotrice à la différence de potentiels des bornes est

$$\frac{0,10 \times 70}{23,5} = 0,26.$$

C'est une conséquence du chiffre de 2 chevaux effectifs que nous nous sommes imposé. Ce faible rendement est compensé par le poids moindre de métal immobilisé. Comme le montre le détail du prix de revient, ce dernier facteur prime encore le premier de beaucoup, bien que nous ayons cherché à les rapprocher le plus possible.

On pourra, en partant toujours de la consommation de 2 chev.-vap. effectifs, refaire tous ces calculs, en supposant successivement un courant de 475 ampères, puis de 450 etc. pour les intensités inférieures, puis de 525, 550 etc. ampères pour les intensités supérieures à celle qu'on avait choisie d'abord.

On pourra aussi recommencer la même série de tâtonnements en partant d'une dépense de travail effectif de 1ch.-v.,75, de 2ch.-v.,25 etc., choisir parmi tous les prix de revient le plus avantageux et adopter les conditions qui y correspondent, si toutefois on peut se procurer une dynamo donnant l'intensité, la chute de potentiels, le rendement convenables pour ces conditions.

RAFFINAGE DU PLOMB. — PROCÉDÉ KEITH.

226. Objet du procédé Keith. Le brevet *Keith* a été exploité par l'*Electro Metal Refining C°* à New-York, pour le raffinage du *base bullion*, produit brut du traitement au four à cuve des minérais du Névada, du Colorado, de la Californie, de l'Utah, de l'Arizona etc. Tous ces états en fournissent ensemble annuellement environ 100000 tonnes.

Le base bullion contient 90 p. °/₀ de plomb en moyenne ; en voici une analyse :

Digitized by Google

Plomb	96,36	Antimoine	1,07
Argent	0,55	Arsenic	1,22
Cuivre	0,31	Zinc, fer, etc.	0,49

Cet alliage était coulé en plaques de $0^m,61$ de longueur, $0^m,38$ de largeur et $0^m,003$ d'épaisseur, que l'on plaçait chacune dans un sac de mousseline pour les employer comme anodes dans un bassin contenant une solution de sulfate de plomb dans l'acétate de sodium. Les cathodes étaient constituées par des tôles de plomb suspendues, comme les anodes, par l'intermédiaire de crochets en cuivre. Chaque bassin contenait 50 anodes et autant de cathodes.

Les résidus inattaqués de l'anode étaient recueillis dans le sac de mousseline.

227. Théorie du procédé. La présence dans le bain de l'acétate de sodium ne permet pas actuellement de fixer d'une façon absolument certaine l'ordre de précipitation des métaux contenus dans l'anode. Y a-t-il addition du sulfate de plomb et de l'acétate sodique pour former un sel double soluble ou un échange des métaux pour donner de l'acétate de plomb et du sulfate sodique tous deux solubles? Les deux thèses peuvent être soutenues et la question n'est pas tranchée par les chimistes.

Les données thermochimiques établissent les séries suivantes, dans lesquelles les chiffres indiquent par équivalent le nombre de calories nécessaires à la dissociation du sel dissous en métal, oxygène et acide dissous.

Métaux.	Sulfates.	Acétates.	Nitrates.
Argent	10,7	8,2	8,7
Cuivre	29,4	26,4	27,9
Plomb	36,2	32,0	33,2
Nickel	43,8	»	»
Cadmium	45,1	»	43,3
Fer (min.)	47,0	44,4	»
Zinc	54,9	52,0	53,0

Bien que le chiffre 36,2 se rapporte au sulfate de plomb

Digitized by Google

précipité, on voit qu'il est très rapproché du chiffre correspondant 33,2, qui se rapporte au nitrate de plomb dissous. La même remarque peut être faite pour tous les chiffres correspondants des trois colonnes et, comme la série est à peu près la même pour les chlorures, il semble que l'on peut admettre cette même série pour les sulfates dissous dans l'acétate de sodium. Cette hypothèse admise, on devra en déduire que, dans le traitement du base bullion, outre l'antimoine et l'arsénic, l'or, l'argent, le cuivre restent inattaqués à l'anode, mais que le fer et le zinc, plus électropositifs que le plomb, doivent passer en partie à la cathode avec lui.

Citons encore une expérience du docteur Hampe dans une solution d'acétate de plomb contenant 77gr,92 de métal par litre et acidulée avec 4 % d'acide acétique.

Voici les analyses relatant ses résultats :

	Métal brut.	*Plomb déposé*	*Résidu argentifère.*
Plomb (par différence)	98,79767	99,99297	23,97
Bismuth	0,00376	0,00305	11,20
Cuivre	0,37108	0,00060	14,44
Antimoine	0,55641	0,00099	29,70
Argent	0,25400	»	18,435
Etain	0,00575	0,00041	traces
Nickel	0,00730	»	0,090
Zinc	0,00271	0,00198	1,80
Soufre	0,00132	»	»
	100,00000	100,00000	99,635

D'après M. Keith, le plomb raffiné aurait la composition suivante :

Plomb	99,9	Antimoine	traces
Argent	0,000068	Arsénic	traces
Cuivre	0,0	Zinc, fer, etc.	0,0

Pour admettre cette analyse en ce qui concerne la teneur en zinc et fer, il faut admettre aussi que l'acétate de soude donne un sel double avec le sulfate de plomb, que ce fait amène un changement dans les propriétés électrochimiques relatives du plomb d'une part et du zinc, du fer, etc. d'autre part et que ce changement est assez considérable pour que le plomb devienne dans la solution acétique, franchement élec-

Digitized by Google

tropositif par rapport à tous les métaux contenus dans le base bullion ; ce qui n'est guère admissible.

Comme le montrent les analyses du Dr Hampe relatées plus haut, analyses conformes à nos déductions, près des trois quarts du zinc et du bismuth sont transportés à la cathode avec un peu d'étain. On peut en conclure par analogie que, non-seulement le zinc, mais même le bismuth (dont le sulfate est soluble dans l'acétate de sodium et qui, dans la série des chlorures, est d'ailleurs le plus électropositif), et probablement le fer sont des obstacles à l'obtention d'un plomb pur par le procédé Keith et que, pour éviter tout mécompte, il faut partir d'un métal brut ne contenant ni nickel, ni fer, ni cadmium, ni zinc, ni bismuth. C'est peut-être en cela qu'il faut voir la cause du silence qui s'est fait autour de ce procédé.

228. Traitement des produits. Le résidu recueilli dans les sacs de mousseline est séché, fondu au creuset avec du nitrate de soude et un peu de borax. L'or et l'argent restent inattaqués; la scorie, contenant de l'antimoniate et de l'arsénite de sodium, est traitée par l'eau chaude; l'arsénite se dissout et on le fait cristalliser pour l'employer à faire des couleurs, ou bien on le réduit par sublimation. L'antimoniate restant est réduit par le charbon dans des creusets; le fer, le cuivre, etc. qu'il peut contenir ne sont pas réduits.

Le procédé Keith a été l'objet d'une exploitation importante à Rome (États-Unis). Une dynamo Edison débitant 2000 ampères sous 10 volts, d'une résistance intérieure de $0^{ohm},005$ desservait 30 bains en série. Chaque anode passait 10 jours dans le bain. Trois tonnes de bullion étaient raffinées par jour. Le plomb détaché des cathodes était extrait par une ouverture fermée en temps ordinaire par un tampon, lavé, séché et fondu. Le procédé n'étant pas rémunérateur, a été abandonné. Le raffinage du bullion est fait actuellement chez MM. Balbach par fusion avec du zinc.

Digitized by Google.

RAFFINAGE DE L'ARGENT.

229. Procédé Moebius. Il consiste essentiellement en une disposition de brosses mécaniques, qui ont pour objet de détacher des cathodes les cristaux perdus de l'argent précipité, et de sacs en mousseline qui entourent les anodes et recueillent les matières insolubles. Sous les cathodes sont des baquets qui recueillent l'argent détaché par les brosses. Ces baquets sont retirés de temps en temps et l'argent enlevé.

Les bacs sont en bois revêtus intérieurement de graphite. Le bain est de l'acide nitrique très dilué (1 p. d'acide pour 100 p. d'eau); il est constamment remué par des lames suspendues aux conducteurs.

Le procédé convient surtout pour le raffinage du *copper bullion* contenant une forte proportion d'argent et d'or avec peu de plomb, de platine et d'autres métaux.

Les anodes en bullion sont des feuilles de $0^m,015$ d'épaisseur; les cathodes sont des feuilles d'argent légèrement huilées pour prévenir l'adhérence du métal déposé. Par le passage du courant, le cuivre et l'argent se dissolvent et donnent une solution de nitrates exempte d'acide libre.

L'argent seul est déposé sous forme de poudre ou de cristaux. La présence du nitrate de cuivre assure la conversion intégrale du plomb en peroxyde à l'anode.

Le peroxyde de plomb, l'or, le platine, l'antimoine et un peu de peroxyde d'argent se séparent aux anodes et tombent dans les sacs qui sont assurés préalablement contre l'attaque par l'acide, grâce à des immersions dans l'huile de schiste, l'huile de lin et la parafine. Le courant doit avoir 1 à 3 volts pour chaque cuve.

Le cuivre n'est pas déposé si le liquide n'est pas trop pauvre en argent ou trop riche en cuivre; celui qui se déposerait avec l'argent dans les baquets est petit à petit redissous par le liquide.

Digitized by Google

La boue des anodes est retirée, séchée et fondue. Le peroxyde de plomb se change alors en protoxyde, les métaux usuels sont oxydés et les métaux nobles séparés.

S'il y a du platine ou de l'iridium, ils sont ultérieurement séparés par la brosse.

Quand la solution est trop riche en cuivre, on remplace les anodes en bullion par d'autres en charbon et l'on travaille avec un faible courant jusqu'à ce que tout l'argent soit déposé. Les cathodes en argent sont alors retirées et remplacées par des cathodes en cuivre. On rend le courant très fort pour déposer le cuivre rapidement sous forme de poudre qui tombe dans une caisse en cuivre disposée pour le recevoir. Quand il y a assez d'acide libre pour corroder la boite et son contenu, on met la première en relation avec la cathode. Le liquide ainsi régénéré est réemployé.

Si le base bullion contient 1 d'argent pour 3 de cuivre, il doit au préalable être traité comme suit : Les plaques de l'alliage sont employées comme anodes et des feuilles de cuivre comme cathodes dans une solution acidulée de nitrate de cuivre, ou, si l'alliage est pauvre en argent, on peut faire usage d'une solution de sulfate de cuivre. En employant un courant de faible force électromotrice, le cuivre se dissout et l'argent, l'or, le platine, etc. restent à l'anode. L'argent s'y transforme en oxyde; on le détache à l'aide des brosses. Cette poudre peut être fondue et coulée en anodes qui sont traitées à la façon ordinaire.

Le procédé Moebius est appliqué à Kansas City et par la « Pennsylvania Lead C° » à Pittsburg, avec un dynamo de 150 ampères.

230. Procédé de la « Norddeutsche Affinerie. » A Hambourg, le bullion est raffiné par un procédé tenu secret; on y retire l'or probablement dans un bain de cyanure.

231. Procédé Cassel. Le bain est du sulfate de cuivre; les anodes sont des plaques de bullion. Entre les anodes sont

Digitized by Google

disposés des vases poreux (en cuir) appelés dialiseurs contenant chacun deux feuilles de cuivre agissant comme cathodes et de l'acide sulfurique à 10° Beaumé avec un peu d'acide nitrique. Un grand dégagement d'hydrogène se fait à la cathode et produit une polarisation et une force contre-électromotrice considérables.

Par le courant, chaque métal de l'anode, excepté l'or, se dissoudrait et le cuivre permettrait seulement aux impuretés telles que l'arsénic, l'antimoine, le phosphore, etc. de passer. Toutes les substances dissoutes traversent et le cuivre avec l'argent seraient déposés au lieu de l'hydrogène. L'or, resté inattaqué, tombe au fond avec divers métalloïdes.

L'acide de la solution sulfurique ne se sature pas mais passe d'une cuve à l'autre, pendant que l'argent est précipité et un poids équivalent de cuivre dissous. On obtiendrait l'argent très pur en petits cristaux.

Si la solution, en sortant du dernier vaisseau, ne contient pas trop de cuivre, elle est resoumise à l'électrolyse ; sinon elle est amenée dans des cuves spéciales où le cuivre est déposé par le courant d'une dynamo et le liquide retourne aux cuves qui traitent le bullion. Le cuivre ainsi obtenu est privé du fer qui reste en solution.

Le défaut capital de cette méthode est la présence dans la solution du fer fourni par le bullion, qui fait que l'argent est précipité avec l'or, ce qui rend nécessaire un raffinage ultérieur de celui-ci.

232. Raffinage des crasses argentifères. Procédé Rosing. L'électrolyse est appliquée au traitement des crasses obtenues dans le traitement par le zinc des plombs argentifères. A Tarnowitz, où le procédé est appliqué, l'alliage a la composition suivante :

Plomb	45 à 90
Zinc	8 à 28
Argent	2,5 à 5

Digitized by Google

Les crasses sont granulées, placées dans un bac en bois dont le fond est protégé par du plomb et la cuve remplie d'une solution de sulfate de zinc.

Une plaque de zinc est suspendue dans le liquide au-dessus de l'alliage et constitue la cathode. L'anode est formée par l'alliage, qui reçoit le courant par l'intermédiaire du fond plombé.

Par l'action du courant, le zinc des crasses est dissous et se dépose sur la cathode; mais, à cause de la présence du plomb, dont la proportion s'accroit de plus en plus, l'action cesse bientôt. L'alliage est alors retiré de la cuve, lavé, séché, liquaté dans un four et ainsi débarrassé d'une partie du plomb, puis granulé de nouveau et rechargé dans la cuve électrolytique. Ces alternances de liquation et d'électrolyse peuvent être répétées jusqu'à épuisement. Le plomb résultant des liquations est suffisamment privé de zinc pour être coupellé.

Suivant M. Kossman, 1 cheval-vapeur déposerait ainsi 8 kilog. de zinc en 12 heures.

[Voir aussi Dingl. Pol. Journ. vol. 263; Chemical news, 1887, vol. 6, p. 69].

RAFFINAGES DIVERS.

233. Raffinage du zinc. M. *Watt* propose le raffinage du zinc impur dans un bain contenant un acide organique. L'acide qui convient le mieux au point de vue de l'opération comme à celui du prix de revient, est l'acide acétique, dans une solution contenant 1 partie d'acide du commerce (à 15 % d'acide pur) pour 2 parties d'eau. On peut se servir aussi d'un bain d'acétate de zinc obtenu en mélangeant l'acide avec du carbonate ou de l'oxyde de zinc par petites portions; on dilue ensuite par un volume d'eau.

Les cuves sont munies de tiges de communication en cuivre ou en laiton. Les anodes, plaques de zinc impur, sont suspendues à ces tiges. Les cathodes sont des feuilles minces en

Digitized by Google

zinc pur ou en fer, recouvertes de graphite pour empêcher l'adhérence.

De temps en temps, on retire les impuretés qui tombent au fond du bac. Pour modérer le dégagement des gaz, on ajoute de temps en temps un peu de carbonate ou d'oxyde de zinc.

Les cathodes retirées du bain sont lavées et fondues directement si elles sont en zinc; sinon, le dépôt est séparé et fondu à part.

D'après M. Watt, les acides organiques donnent un dépôt de zinc plus régulier que les acides minéraux. Ceux-ci donnent généralement en dépôt gris-foncé et granuleux au bout de quelque temps, tandis que l'acétate donne un dépôt métallique à grains fins, blanc et éclatant.

Ce procédé de raffinage n'a pas été exploité en grand jusqu'ici, du moins à notre connaissance.

M. *Burghardt* raffine le zinc par l'électrolyse dans un bain formé d'une solution d'oxyde dans la soude caustique. Voir aussi le procédé Lalande [§ 244].

234. Séparation de l'étain des déchets de fer-blanc. M. *J. Smith* place les scraps de fer-blanc dans des paniers de $1^m,20$ de longueur, $0^m,85$ de profondeur et $0^m,30$ de largeur, en ayant soin de les paqueter avec soin sans les serrer trop ni trop peu. Chaque panier contient 60 à 70 kilog. de scraps. Un certain nombre de bandes étroites de scraps, soudées supérieurement et réunies au conducteur, sont distribuées verticalement dans chaque masse pour assurer la continuité et prévenir l'échauffement en certains points.

Ces paniers sont les anodes.

Les cathodes sont des feuilles de cuivre de $1^m,20$ de longueur, $0^m,95$ de largeur et $0^m,015$ d'épaisseur, qu'on a étamées pour en prévenir la corrosion; on en place une de chaque côté des paniers à $0^m,10$ de distance.

Le bain est formé de 9 volumes d'eau pour 1 volume d'acide sulfurique commercial à 60° Beaumé.

Digitized by Google

Les anodes et les cathodes sont alternativement soulevées et abaissées très lentement. Cela est obtenu par un système de leviers et d'excentriques desservis par un moteur. L'intensité du courant est de 250 ampères pour un bain contenant 8 anodes et 16 cathodes, dont la résistance totale est $\frac{1}{16}$ ohm.

L'étain qui se dépose d'abord serait spongieux, puis, quand l'acide est en partie neutralisé, il tomberait en petits cristaux au fond du bain. L'étain recueilli contient encore un peu de fer qu'un lavage soigné enlèverait en grande partie. Une partie du courant est employée à libérer de l'hydrogène qui réduit une partie des sels ferriques en sels ferreux.

Ce procédé, s'il était réellement applicable, rendrait de grands services. Il suffit, pour s'en convaincre, de se rappeler que Paris fournit à lui seul annuellement 3000 tonnes de déchets de fer-blanc.

M. *André* recommande, pour séparer l'étain des déchets de fer-blanc, l'usage d'un bain de soude caustique ou de chlorure sodique.

235. Raffinage du nickel. MM. Siemens et Halske ont fait des essais qui n'ont pas fourni du métal suffisamment exempt de fer. Ces essais, dont les détails n'ont pas été publiés, paraissent avoir été abandonnés.

236. Traitement des vieilles monnaies. M. *André* (1877) a proposé d'employer les pièces comme anodes et un cadre recouvert de chaque côté d'une toile de coton et rempli de grenaille de cuivre. Le cadre divise le bain en deux parties. Par le courant, le cuivre se porte sur la cathode en cuivre, tandis que l'argent qui, bien que plus électronégatif, peut se précipiter en partie, est arrêté par le cuivre des grenailles.

237. Traitement des mattes, speiss, etc. Le même dispositif [§ 236] est proposé par M. *André* pour extraire le nickel, le cobalt, le cuivre, etc. de certains alliages. Le métal plus électropositif du cadre sert à précipiter un métal de la solution employée et en empêche ainsi le transport à la cathode.

Digitized by Google

HUITIÈME PARTIE

TRAITEMENT DES MINERAIS

CHAPITRE Ier.

Historique (1).

238. Importance de la question. Le traitement électrochimique des minerais, soit comme procédé d'enrichissement, soit comme moyen d'extraction directe, a une grande importance pour les minerais complexes qui contiennent des métaux précieux.

Ainsi le traitement par voie ignée des galènes argentifères cuivreuses donne toujours comme produit secondaire une matte qui est un polysulfure de plomb, de cuivre, de fer, contenant de l'argent. Cette matte est d'un traitement difficile par les méthodes ordinaires et l'on n'arrive à en extraire qu'une partie du métal précieux. Par le courant, au contraire, l'extraction de l'argent est aussi complète que possible.

Les pyrites aurifères, les antimoniures et sulfo-arséniures d'argent sont aussi d'un rendement bien peu avantageux par la voie sèche. On arrivera certainement à des résultats plus beaux par la voie électrochimique.

Parmi les métaux alcalino-terreux, le magnésium et l'aliminium sont extraits en grand par les procédés électriques.

(1) On trouvera dans « la Lumière Électrique » la description de la plupart des brevets relatés dans ce chapitre.
Voir aussi la liste des brevets, 13e part.

Digitized by Google

Pour les minerais usuels, de cuivre, de plomb, de zinc, les procédés électrométallurgiques paraissent jusqu'ici, dans bien des cas, moins économiques que les procédés ordinaires, même quand on dispose de forces naturelles à bon marché; mais comme ces minerais contiennent souvent une certaine proportion d'argent et d'or que le courant électrique permet d'extraire assez complètement, l'emploi du courant est parfois préférable, surtout si l'on peut se procurer la force motrice à bon marché.

239. Extraction des métaux nobles. *Becquerel*, le premier, eut l'idée d'extraire les métaux par le courant électrique. Ses premiers essais datent de 1835 et avaient pour objet l'extraction de l'argent. Les minerais étaient d'abord chlorurés et sulfatisés; puis il plaçait dans les solutions claires des éléments composés de zinc, de fer ou de plomb enveloppé d'un diaphragme poreux de toile à voile ou de peau non tannée rempli d'acide chlorhydrique et de plaques de cuivre ou de charbon calciné plongeant directement dans la solution argentifère. Les deux électrodes étaient reliées métalliquement.

Dans un établissement construit d'après ces données, on a pu traiter en une fois, 900 mèt.cub. de la solution saturée de chlorure d'argent dissous dans le chlorure de sodium et déposer 500 kilog. d'argent en 24 heures.

Ce procédé était pratique à condition que le sel marin et le charbon fussent à bon marché.

[Éléments d'électrochimie 1864, p. 528].

Dans un second essai (1838), *Becquerel* faisait d'abord subir aux minerais un traitement préparatoire dépendant des conditions locales, puis il admettait le courant dans la masse du minerai humectée de chlorure de sodium. L'argent était précipité à la cathode.

Ce procédé, qui n'avait reçu aucune application pratique, a été repris en Californie (1868) par *Holf*. Il plonge dans la masse de minerai humectée de sel marin des plaques de cuivre

Digitized by Google

amalgamé reliées au pôle négatif et des lames en charbon reliées au pôle positif de la source et donne à la masse un mouvement de rotation continu. Le sel d'argent se décompose sous l'influence du courant et du cuivre amalgamé.

M. *J. Scott* (1860) essaya l'application directe du courant électrique au traitement des sulfures sans grillage préalable. Les sulfures, plongés dans une solution de chlorure de sodium, étaient mis en contact avec l'électrode positive d'une pile. Ils étaient décomposés avec production de chlorure d'argent qui se dissolvait dans le sel marin et l'argent métallique se déposait ensuite sur la cathode. Le phénomène était facilité par la présence de chlorure de cuivre provenant, soit de la décomposition du sulfate de cuivre ajouté au bain, soit de l'action électrolytique entre le chlorure de sodium et l'anode en cuivre.

MM. *Nolf* et *Pioche* (1869) essayèrent, après beaucoup d'autres amalgamateurs, de combiner le courant électrique avec l'action du mercure. Ils plongeaient le minerai fin dans une solution de chlorure de sodium et de sulfate de cuivre. contenue dans un bas en bois dont les côtés étaient garnis intérieurement de feuilles de cuivre jusqu'à $0^m,15$ ou $0^m,20$ du fond. Au centre de la cuve était un axe vertical portant des bras agitateurs également recouverts de cuivre et s'étendant assez bas pour plonger dans une couche de mercure placée au fond de la cuve. Ce mercure était relié, par l'intermédiaire de l'agitateur, avec le pôle négatif d'une pile puissante, tandis que les plaques de la cuve étaient reliées au pôle positif de la même pile.

Un couvercle fermait l'appareil et un tube de vapeur permettait d'effectuer l'opération à chaud. Dans ce système, ceux des sulfures qui ne se trouvaient pas décomposés par l'action seule du mélange de sulfate de cuivre et de chlorure de sodium subissaient la décomposition électrolytique lorsqu'ils arrivaient au contact de l'électrode positive; mais ce contact ne se produisant dans l'appareil que d'une façon intermittente, l'opéra-

Digitized by Google

tion était forcément longue [*La Lumière électrique*, n° du 20 décembre 1884].

Pour assurer d'une façon plus convenable le contact avec l'électrode des sulfures à décomposer, M. *Partz* avait combiné vers la même époque un appareil un peu différent.

Un cylindre en bois, dont on avait enlevé un segment correspondant à peu près au tiers de sa périphérie, était suspendu horizontalement, sur des tourillons isolés, par deux goujons fixés aux extrémités de sa ligne axiale. L'intérieur du cylindre était garni de plaques de cuivre reliées par un fil avec un des goujons, l'autre goujon communiquant de la même façon avec une cuve de mercure (ou une série de tubes de cuivre amalgamés) suspendue dans le cylindre; le fond de l'appareil était relié, par un frotteur reposant sur le goujon correspondant, avec le pôle positif, le récipient de mercure avec le pôle négatif d'une pile ou de toute autre source d'électricité. Un tube de vapeur, qui s'introduisait par l'axe d'un des goujons, permettait de faire l'opération à chaud.

Le vase étant rempli d'eau salée à un tiers de sa capacité et ayant reçu une quantité convenable de minerai pulvérisé, on lui imprimait, à l'aide d'une manivelle, un mouvement oscillatoire qui l'écartait de chaque côté de 40 à 50 degrés de sa position de repos. Ce mouvement était destiné à empêcher le dépôt des parties terreuses et à faciliter celui des sulfures plus lourds. Ceux-ci étaient ainsi amenés au contact de la plaque positive et décomposés, l'agitation amenant toujours de nouveaux points de contact avec l'électrode. L'oxygène et le chlore, qui se portent au pôle positif, agissaient non-seulement sur les sulfures d'argent, mais encore sur la plaque de cuivre et le sel de cuivre ainsi formé contribuait à la chloruration des sulfures. Les chlorures une fois dissous, leur décomposition électrolytique suivait son cours et le métal, se portant au pôle négatif, allait s'amalgamer avec le mercure.

Lorqu'il s'agissait de traiter des sulfures d'or, l'électrode

Digitized by Google

positive en cuivre était remplacée par une électrode en fer ou en charbon.

Quelques années plus tard, M. *Partz* simplifia son appareil en renonçant à opérer sur les minerais eux-mêmes et en se servant de sulfures préalablement chlorurés. Son appareil était constitué par une cuve en bois au milieu de laquelle se mouvait un axe portant quatre bras en fer munis d'agitateurs en bois. Au fond de la cuve était une rainure circulaire dans laquelle était fixée une bande de cuivre. Un fil isolé, passant à travers le fond de la cuve, mettait cette bande en relation avec le pôle négatif d'une machine dynamoélectrique. Un autre fil isolé, formant le pôle positif de la machine, était fixé au support et par là communiquait aux tiges de charbon formant l'électrode positive.

Un tube de vapeur en fer émaillé servait à chauffer la cuve. Pour le traitement, on mettait dans la rainure assez de mercure pour que celui-ci pût absorber tout le métal à réduire sans devenir pâteux; on remplissait ensuite la cuve presque entièrement avec une solution saturée de chlorure de sodium, on faisait arriver la vapeur et, quand le liquide était près de son point d'ébullition, on mettait en mouvement l'agitateur et l'on introduisait peu à peu le minerai pulvérisé jusqu'à ce que le tout formât une pâte assez claire pour que les agitateurs l'empêchassent de se déposer. Le chlorure d'argent se dissolvant et se trouvant décomposé par le courant, son métal se portait sur le mercure avec lequel il s'amalgamait. Quand tout le chlorure d'argent avait été réduit, on fermait le robinet de vapeur et, tout en maintenant l'agitateur en mouvement, on faisait écouler le liquide par un robinet de vidange. Il était recueilli dans un bac où on laissait les parties solides se déposer, de sorte que la solution de chlorure de sodium pouvait être syphonnée et employée de nouveau. L'amalgame formé dans la rainure pouvait être également soutiré par un robinet spécial.

Digitized by Google

Avec cet appareil, le traitement des minerais d'or chlorurés était le même que pour les minerais d'argent, avec cette différence que le dissolvant employé était de l'eau, au lieu de la solution de sel marin.

Dans ces procédés, le mercure n'intervient que pour fixer les particules qui, n'adhérant pas à l'électrode, se trouveraient de nouveau emportées par le mouvement de la masse.

M. *Werderman* proposa d'oxyder par l'ozone le minerai finement pulvérisé, de laver le produit à l'eau, et d'en retirer l'argent par électrolyse. Le résidu aurait été ensuite traité par la soude ou la potasse caustique et l'argent et l'or amalgamés dans une cuve servant d'anode, le résidu précieux étant remué et servant de cathode.

M. *Lambert* a proposé de traiter le minerai précieux dans une cuve contenant une solution de chlorure, divisée en deux compartiments par une cloison poreuse. L'un des compartiments contenait des anodes en charbon et le minerai ; l'autre une cathode en cuivre. Le liquide et le minerai sont maintenus en mouvement par un courant d'eau.

L'or et l'argent se déposent sur le cuivre qui, de temps en temps, est retiré, nettoyé et repris au bain.

M. *C. Molloy* propose la disposition suivante :

Le mercure-cathode C (fig. 7) repose sur une cloison poreuse baignant dans un liquide conducteur (acide sulfurique ou solution concentrée d'alcali).

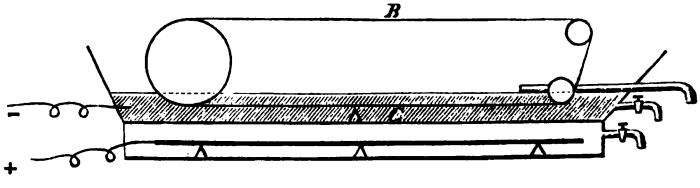


Fig. 7.

L'anode, formée d'une plaque de charbon ou de fragments de coke, plonge dans ce liquide. Le minerai est transporté à

Digitized by Google

travers la couche de mercure par une toile sans fin B tendue sur un ou plusieurs tambours. La vitesse avec laquelle doit circuler le minerai varie avec sa richesse en métal précieux, sa finesse, avec la force électromotrice disponible, avec les dimensions de l'appareil, etc. En moyenne, pour une différence de potentiels de 4 volts, la toile avance, à travers une couche de mercure de $0^m,45$, de cette même longueur de $0^m,45$ en 5 à 30 secondes.

M. *J. Manes* emploie des cônes d'acier disposés inversement les uns au-dessus des autres, la base de l'un communiquant avec le sommet de l'autre. A l'intérieur tournent des brosses ou des meules en acier et l'on y fait circuler un courant d'eau et de mercure. Le minerai pulvérisé entre par une trémie à la partie supérieure et les brosses et les cônes sont mis en relation avec une source électrique. L'amalgamation de l'or serait beaucoup plus complète. On recueillerait 75 p. c. de la totalité de l'or et du mercure qui traversent l'appareil.

M. *Tichenor* (1881) amène le minerai au fond d'une chaudière contenant du plomb fondu ; un courant, qu'il fait passer en même temps, aiderait à l'amalgamation, tandis que la gangue monte à la surface. Le plomb suffisamment riche est coupellé.

M. *Designolle* (1881) introduit le minerai concassé dans un cylindre contenant des billes en fer et un sel légèrement acide de mercure. En imprimant au cylindre un mouvement de rotation, le couple *fer-sel de mercure-acide* développe une action électrochimique qui aide à l'amalgamation (?)

M. *Crookes*, afin d'empêcher, dans les procédés d'amalgamation ordinaire, l'oxydation du mercure en même temps que l'épaississement et la diminution d'affinité qui en est la conséquence, a imaginé d'introduire dans le mercure de l'amalgame de sodium. Le sodium décompose l'eau qui circule sur les tables d'amalgamation, une partie de l'hydrogène s'amalgame et conserve au mercure sa fluidité.

Digitized by Google

M. *Richard Barker* (1882) faisait usage de la disposition suivante :

Sur le côté de la table de lavage courent deux barres de fer en relation avec les deux pôles de la pile. Des conducteurs de la pile partent des tiges de fer plongeant dans la cuve à mercure. Le conducteur positif est en relation avec d'autres barres qui se trouvent en travers de la table au-dessus de chaque cuve. De chacune de ces barres partent des bandes de cuivre de $0^m,20$ de longueur sur $0^m,025$ de largeur qui s'étendent horizontalement au-dessus du mercure à une distance de $0^m,006$ et forment au-dessus de chaque cuve un vaste peigne plongeant dans l'eau courante. Au-dessus des peignes, se trouvent des rouleaux en bois mus par une transmission, munis de tiges passant entre les dents des peignes et pouvant venir agiter la surface du mercure. Le courant de la machine passe des peignes au mercure par l'eau courante. Les impuretés se portent sur le pôle positif et se rassemblent dans des rigoles disposées pour les recevoir. Les tiges de cuivre s'oxydent, l'hydrogène forme une sorte d'amalgame et le mercure est maintenu parfaitement net.

M. *R. Cassel* (1883) propose de produire du chlore au contact de la poudre de minerai par l'électrolyse d'une solution de sel marin à la surface d'une série d'anodes en charbon dans un tambour en bois, faisant huit tours par minute autour de son axe horizontal, tandis qu'un courant électrique traverse le mélange. Le chlore et l'oxygène libérés à la surface des anodes oxydent et dissolvent rapidement l'or ; l'argent est chloruré. Le mode conviendrait pour les minerais pyriteux contenant de l'antimoine, de l'arsénic, du tellure, du bismuth, etc.

Dans un second brevet, M. *Cassel* prévient la formation du chlorure de fer qui reprécipite l'or, en ajoutant de la chaux. Cette addition a encore pour effet d'obvier à la dissolution de l'arsénic et de l'antimoine et permettrait de traiter le minerai sans grillage préalable.

Digitized by Google

Il se forme à l'anode des chlorures d'or et de calcium, tandis que la soude caustique et l'or métallique sont libérés à la cathode.

Dans un troisième brevet (1885), M. *Cassel* dépose l'or à la surface intérieure de l'axe perforé en fer ou en cuivre d'un tambour. Le tambour contient 2 $\frac{1}{2}$ tonnes de minerai et d'eau salée.

Les charbons sont réunis métalliquement en dehors du tambour et forment anode. Ils reçoivent le courant au moyen de brosses métalliques pressées sur un disque porté par l'extrémité du tambour et qui est en communication avec les charbons.

L'axe-cathode est recouvert d'un vernis isolant et d'un tube en asbeste qui forme filtre. Les extrémités de l'axe passent par des stuffing boxes dans des réservoirs qui servent aussi de supports. Ces deux réservoirs sont réunis par un tuyau qui permet la circulation du liquide; leur surface intérieure agit aussi comme cathode.

L'or est déposé sous forme de boue noire. Celui qui s'attache à la surface intérieure de l'axe est, grâce à la rotation du tambour, amené continuellement dans les réservoirs par une vis d'Archimède qui produit en même temps la circulation du liquide.

Ce procédé, qui a fonctionné à Glascow, aurait extrait 91 p. c. de l'or contenu dans quelques tonnes de minerai antimonieux.

M. *B. Molloy* (1884) a combiné son appareil de manière à pouvoir produire non-seulement l'amalgame d'hydrogène, mais encore ceux de sodium, de potassium, lorsque cela est nécessaire, pour s'opposer à l'action de certaines impuretés du minerai; il a aussi disposé son système de manière à pouvoir l'adapter aux endroits où l'eau est rare et où l'on traite les minerais sans employer l'eau courante.

Supposons une table d'amalgamation ordinaire avec ses rainures transversales remplies de mercure. M. Molloy ne

Digitized by Google

change rien à la surface supérieure de la table, mais le fond des raînures est formé par une matière poreuse, peau de chamois, bois non résineux ou ciment. C'est sur ce fond que repose directement le mercure. Immédiatement au-dessous se trouve une couche de sable imprégnée du liquide à électrolyser et dans cette couche sont enterrées des lames de plomb reliées au pôle positif d'une pile électrique, tandis que le mercure contenu dans les raînures se trouve relié avec le pôle négatif.

On voit que l'action électrolytique se passe en dehors de la partie où s'opère le procédé métallurgique et qu'elle a lieu entre le mercure et les lames de plomb séparées par le diaphragme poreux et la couche de sable imprégnée d'électrolyte. Si le sable est imprégné d'acide sulfurique étendu, le mercure se charge d'hydrogène; si l'électrolyte est une solution de sulfate de soude, il se forme un amalgame d'hydrogène et de sodium; si l'on se sert d'une solution de sulfate de potasse, on amalgame avec le mercure de l'hydrogène et du potassium et l'on voit que l'on peut faire varier à volonté l'action exercée sur le mercure. Quant aux lames de plomb servant d'électrodes positives, elles se couvrent d'oxyde pur, mais peuvent facilement être réduites à nouveau au moyen d'une action électrique inverse, lorsque cela est devenu nécessaire.

Il faut remarquer que, par cette méthode, le procédé électrolytique a lieu indépendamment du procédé métallurgique. Si l'on fait courir de l'eau sur la table d'amalgamation, cette eau ne se mêle pas à l'électrolyte et il en résulte que la durée de ce dernier est très grande, puisqu'il s'en perd seulement ce qui est absorbé par le mercure.

La force électromotrice nécessaire pour le procédé est très faible et il suffit de deux éléments de pile ayant chacun une force électromotrice d'environ 2 volts.

M. *Atkins* (1884), pour séparer l'or, l'argent et le cuivre d'un minerai, opère comme suit :

L'alliage est suspendu dans l'acide sulfurique étendu à l'inté-

Digitized by Google

rieur d'un vase poreux, plongé dans une solution de sulfate de cuivre.

Le pôle positif d'une dynamo est en relation avec l'alliage et le pôle négatif avec une électrode en cuivre placée dans la solution de sulfate de cuivre.

Le courant transforme l'argent et le cuivre, les sulfates et l'or tombent au fond de la cuve. Quand le liquide est saturé de cuivre et d'argent, on précipite l'argent par le cuivre dans des bacs spéciaux.

M. *Body* (1884) extrait l'or en réduisant le minerai en poudre fine, et l'introduisant avec une solution de chlorure ferrique dans un tambour en fonte relié au pôle négatif d'une dynamo et dans lequel roulent des boules de fer. L'axe isolé du tambour est mis en rapport avec le pôle positif et porte une série de plaques de charbon plongeant dans la solution de chlorure ferrique qui baigne le minerai. Le métal réduit, il introduit dans l'appareil du mercure et l'amalgame est traité comme d'habitude.

Les sels de fer au maximum, au contact des oxydes ou des sulfures, sont réduits en sels au minimum. Le courant électrique favorise cette réaction.

[*Dingler's Pol. Journ.* vol. 254, p. 297].

MM. *Fischer et Weber* (1887) pulvérisent le minerai et le mélangent avec 6 ou 8 fois son volume d'eau contenant du sel marin ou du sel marin et du permanganate de potassium. Ce mélange est chargé dans une cuve ronde munie d'un fond concave. Les parois de la cuve sont partiellement couvertes de feuilles de cuivre amalgamé qui plongent un peu dans un bain de mercure. La masse est remuée durant 2 heures par un agitateur à bras portant des balais en cuivre amalgamé formant anode. Le bain de mercure et le revêtement en cuivre forment cathodes.

Quand les métaux précieux ont été dissous et déposés, la charge est écoulée par un robinet porté par le fond et reçue

Digitized by Google

dans un long bassin horizontal contenant du mercure. Au-dessus du mercure tournent, convenablement espacés, des rouleaux horizontaux en bois munis d'échancrures longitudinales, contenant des crayons de charbon formant anodes. Le mercure, formant cathode, recueille les particules d'amalgame mélangées au sable.

Voir aussi les procédés suivants qui ne diffèrent guère de ceux qui ont été rapportés ci-dessus :

Wiswill (*Engineering and Mining Journal*, 1885, vol. 39, p. 430) et la liste des brevets [13e partie].

240. Extraction des métaux alcalins. On a tenté l'extraction du potassium et du sodium par la décomposition de la potasse et de la soude ; de l'ammonium (à l'état d'amalgame) par la décomposition du chlorure d'ammonium avec une cathode en mercure.

Deville et *Bunsen* ont, les premiers, essayé l'électrolyse des sels fondus ; mais leurs essais ne sortirent pas du laboratoire.

M. *Jablockoff* (1883) a breveté un procédé de fabrication

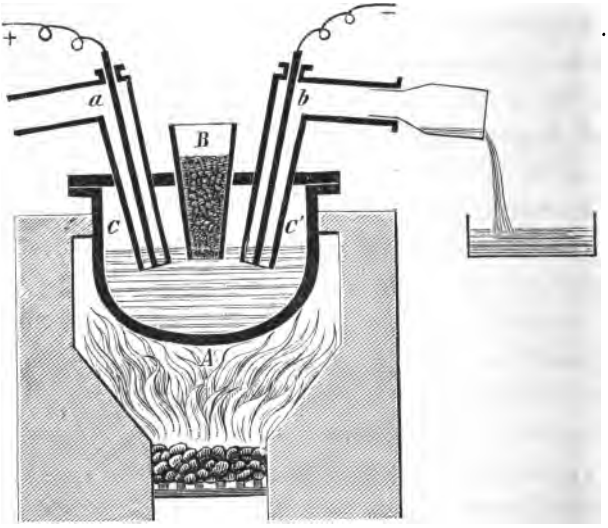


Fig 8.

du sodium et des autres métaux alcalins et terreux par l'élec-

Digitized by Google

trolyse à chaud de leurs sels. Son appareil comprend (fig. 8) :

Un creuset en terre réfractaire A chauffé par un foyer, muni d'un tube de chargement B pour l'introduction du sel marin solide ;

Deux tubes CC' contenant les électrodes *a* et *b* ; l'électrode positive *a* est en charbon, le chlore s'y dégage ; l'électrode négative *b* est en fer et le sodium s'y précipite à l'état gazeux. On le recueille à la façon ordinaire.

L'anode est en charbon, la cathode est un tube en fer par lequel s'écoule le sodium. On aurait pu, avec un courant de 16000 ampères et 5 volts, décomposer 900 kilog. de sel contenant 360 kilog. de sodium, en 24 heures.

M. *Greenwood* (1888) a breveté un procédé analogue, exploité, parait-il, par l'« *Alliance aluminium C°* » à Wallsend (Newcastle).

M. *Höpner* (1884) propose d'électrolyser le sel marin fondu dans un creuset dont le fond est recouvert d'une couche d'argent ou de cuivre servant d'anode. La cathode est formée d'une plaque métallique suspendue dans le bain. Aucun moyen ne semble avoir été pris pour obvier à l'oxydation du sodium et à sa recombinaison avec le chlore [*Dingler's Pol. J.*, 1885, vol. 256, p. 28].

M. *Rogers* emploie trois vases au même niveau ; le premier qui est en fonte, est chauffé par un four pour opérer la fusion du sel marin ; le deuxième, aussi en fer, est le voltamètre et contient deux électrodes plates en charbon séparées par une cloison poreuse en porcelaine ; le troisième sert à condenser les vapeurs du sodium qui s'écoule ensuite dans un bassin contenant de l'huile de schiste.

Le sel fondu passe du premier au deuxième vase par le fond.

Les deux compartiments du voltamètres sont munis chacun d'un tube de dégagement, l'un pour la sodium, l'autre pour le chlore. On peut faire passer un courant d'hydrogène dans le compartiment contenant la cathode, jusqu'à ce que tout l'air soit expulsé ; on obvie ainsi à toute oxydation du métal.

Digitized by Google

M. *Beketow* électrolyse le sel marin dans un tube horizontal en porcelaine qui reçoit de nouvelles quantités de sel de temps en temps, par une ouverture réservée au milieu. [*Engineering*, 1888, p. 588].

M. *Grabau* (1889) opère l'électrolyse du sodium en séparant la cathode de l'anode, qui dans ce cas est double, par une cloche en porcelaine à double paroi qui force le courant à traverser la masse. Le métal est volatilisé par l'intérieur de la cloche dans un tube conducteur et le gaz aspiré du voltamètre couvert par un tube spécial.

241. Extraction des métaux alcalino-terreux. On a tenté l'extraction du baryum, du strontium, du calcium à l'état d'amalgames, mais sans vrai succès.

MM. *Reichardt et Fischer* (1865) proposent d'extraire le magnésium de la carnallite et de la tachydrite [*Dingler's Polyt. Journ.*, 1865, 68 et 82].

M. *Rogers*, partant aussi de la carnallite, fait usage de creusets en fer revêtus intérieurement d'une pâte d'asbeste. Concentriquement au creuset sont disposés deux cylindres d'un diamètre respectif de $0^m,13$ et $0^m,17$ reliés inférieurement et supportés.

Le couvercle de ce fourneau est revêtu intérieurement de pâte d'asbeste et porte une ouverture par laquelle passe le creuset dont le fond repose sur d'épaisses traverses de fer. Le creuset est chauffé par des jets de gaz et les produits de la combustion, après avoir lèché le creuset, redescendent entre les deux cylindres concentriques et s'échappent.

Quand la matière à traiter est fondue, un plateau annulaire en asbeste est placé sur le creuset et fixé au moyen d'un solide anneau de fer. Ce plateau en asbeste tient un tube en argile dont les parois portent quelques trous pour le passage du gaz. Le charbon positif est supporté dans ce tube qui est aussi muni d'un tuyau pour le dégagement du chlore. L'électrode négative est une barre de fer de $0^m,005$ d'épaisseur, qui s'en-

Digitized by Google

roule inférieurement en anneau pour entourer l'extrémité du charbon positif.

Un courant de gaz réductif ou neutre est introduit dans le vase et s'échappe continuellement avec le chlore.

Un courant de 50 ampères et 10 volts aurait précipité 10 grammes de magnésium spongieux par heure.

M. *Graetzel* (1883) extrait aussi le magnésium de la carnallite dans un appareil qui sert également à l'extraction de l'aluminium. [Voir § 242 et chap. IV, 8e p.].

242. Extraction des métaux terreux. *Davy*, le premier, a tenté l'extraction de l'aluminium par le courant, en électrolysant les solutions aqueuses, mais sans succès.

M. *Lossier* propose l'extraction de l'aluminium de ses silicates naturels comme suit :

Le silicate d'alumine est additionné de chaux, d'oxyde de fer ou d'un autre métal lourd, de sable siliceux et d'un peu de sel marin pour former une masse fusible que l'on fond dans un réverbère dont la sole est traversée par un grand nombre de barres de fer; puis, les barres de fer étant employées comme cathodes et de longs morceaux de coke suspendus dans la masse en fusion comme anodes, on fait passer le courant.

L'aluminium, le fer, etc. se précipitent sur la sole à l'état d'alliage fondu; la silice se porte au pôle négatif. Pour éviter l'obstruction des anodes par la silice, on recouvre le bain de $0^m,10$ d'un mélange de chlorure de calcium et de chlorure de sodium et l'on y fait plonger les anodes, ce qui présente l'inconvénient d'un dégagement de chlore sur les lames de coke.

Le métal brut est coulé en plaques qui sont ensuite suspendues dans un bain fondu de chlorure double d'aluminium et de sodium et soumises à un courant dont la force électromotrice doit être assez faible pour que le fer et les autres mé-

Digitized by Google

taux moins attaquables que l'aluminium restent insolubles au pôle positif; on trouve au pôle négatif l'aluminium séparé.

M. *Lontin* (1883) essaya l'électrolyse d'un mélange de cryolithe et de sel marin avec l'alumine. Peu après, M. Héroult fit le même essai sur un mélange de cryolithe et d'alumine. Ces essais, déjà tentés par H. Sainte-Claire Deville, ne donnèrent aucun résultat satisfaisant.

M. *J. Braun* électrolyse les solutions de sulfates doubles alcalino-aluminiques. Il soumet à l'électrolyse une solution d'alun de densité = 1,03 à 1,07. avec des électrodes en substance inattaquable (le platine par exemple). L'acide sulfurique développé au pôle positif est neutralisé à fur et mesure par un alcali. On ajoute au bain, pour empêcher toute précipitation d'alumine, un acide organique, tel que l'acide tartrique. Pour l'électrolyse de 10 à 20 litres desolution, deux éléments Bunsen de $0^m,20$ suffisent.

M. *Graetzel* a bréveté des appareils pour la production des métaux contenus dans les terres alcalines. Il emploie les combinaisons de l'aluminium avec le chlore ou le fluor, en se servant simultanément du courant électrique et d'un gaz réducteur.

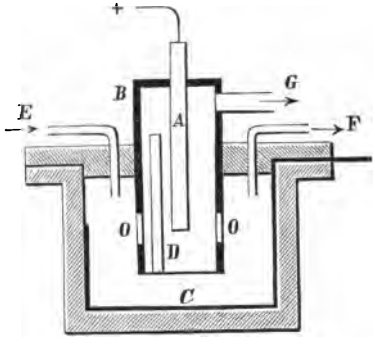


Fig. 9.

Son appareil se compose (fig. 9) d'un vase-cathode C en métal (pour l'aluminium on emploie le cuivre, le fer ou l'acier alumineux; pour le magnésium, l'acier fondu). Ce vase est protégé contre le feu par un vase en porcelaine ou en graphite. Un couvercle en porcelaine porte une ouverture centrale pour le passage du vase B en ciment ou en porcelaine dans lequel plonge l'anode A en

Digitized by Google

charbon et deux ouvertures, l'une pour l'entrée, l'autre pour la sortie du gaz.

Il n'y a aucun contact entre le chlore et le gaz réducteur; des ouvertures O permettent au sel fondu de circuler.

Pour éviter la tension électrique dans l'intérieur de l'appareil et pour effectuer l'enrichissement du bain qui s'épuise peu à peu, on place dans le tube D, parallèles à l'électrode en charbon et isolées d'elle, des lames ou des bâtons D formés d'un mélange en quantité équivalente d'alumine et de charbon ou de magnésie et de charbon. Le charbon se combine à l'oxygène et le métal libéré se combine au chlore et entre dans la masse fondue. [*Dingler's Pol. J.*, vol. 253, p. 34] [§ 270].

M. *Senet* fait agir un courant de 6 à 7 volts et de 4 ampères sur une solution saturée de sulfate d'alumine, en présence d'une dissolution saturée de sel marin. Les deux solutions sont séparées par un vase poreux. Il se forme un chlorure double d'aluminium et de sodium qui est décomposé et l'aluminium, mis en liberté, se dépose sur l'électrode négative. Le procédé peut être appliqué, soit à l'obtention des dépôts d'aluminium sur des objets quelconques, soit encore à la fabrication proprement dite de l'aluminium.

M. *Hall* traite par un courant de 6 à 10 volts seulement, une solution d'alumine dans un bain fondu de fluorure d'aluminium et de calcium [Voir § 301].

M. *Hampe* propose d'électrolyser à 1000° environ, un mélange de cryolithe et de sel marin. Le sodium se déposerait au pôle négatif et l'aluminium se précipiterait en globules.

MM. *Omholt, Böttiger et Seidler* proposent l'emploi de mouffles sans fond plongeant dans le lit de fusion. L'un reçoit l'électrode positive, l'autre l'électrode négative. Les deux électrodes sont également plongées dans le bain maintenu fondu par la chaleur du four. Le métal, aluminium ou magnésium, qui se réduit à l'électrode négative, s'écoule par un stoupa et les corps halogènes s'échappent par une ouverture qui entoure l'électrode positive.

Digitized by Google

Les mouffles sont en briques réfractaires garnies de charbon, lutées et à l'abri de l'air, grâce à l'admission d'un gaz neutre.

M. *Nahnsen* propose de séparer directement l'aluminium par l'électrolyse de ses sels à une température maintenue très basse à l'aide d'appareils réfrigérants.

MM. *Cowles et Héroult* ont appliqué la réduction de l'alumine, par un procédé mixte, en présence d'un autre métal pour obtenir un alliage [Voir ces traitements §§ 302 et 310].

M. *Kleiner* a appliqué la réduction, par l'arc voltaïque, de la cryolithe débarrassée au préalable de fer, de soufre et de silicium [Voir § 282].

M. *A. Minet* a réalisé l'extraction de l'aluminium d'un mélange de cryolite et d'alumine [Voir § 285].

M. *Dichl* (1889) se sert d'un bain de fluorures alcalins (ou de composés fluorés alcalins), d'alumine anhydre, de sulfate alcalin et de chlorure de sodium. Ce mélange est fondu, refroidi, pulvérisé et lavé pour en extraire tout le sulfate. La poudre séchée est mélangée avec du sel marin, fondue dans un creuset et électrolysée avec une cathode en charbon ou préférablement en fer ou en cuivre, si l'on veut obtenir un alliage.

Les derniers procédés proposés pour extraire l'aluminium, sans avoir été expérimentés en grand et bien qu'ils suggèrent à première vue de graves objections, méritent attention, parce qu'ils cherchent à résoudre plus radicalement le problème de la réduction en aluminium isolé, de l'alumine et même des argiles, avec de faibles consommations de fluorures, parfois même sans fluorure.

MM. *Douglas et Dixon* proposent un creuset en graphite chauffé formant cathode, dans lequel plonge l'anode et qui contient un mélange de chlorures de magnésium, de potassium et de sodium avec 3 à 5 p. c. de fluorure d'aluminium ou de sodium. Ce creuset est surmonté d'une cornue renfermant un mélange de charbon, d'alumine et de sel marin.

Digitized by Google

Le creuset est chauffé à 800° et son contenu maintenu en fusion. Un courant de 6 à 8 volts y décompose le chlorure de magnésium en magnésium qui monte à la suface du bain et en chlore qui, par des ouvertures réservées dans le couvercle, passe dans la cornue et y forme du chlorure double d'aluminium et de sodium :

$$Al_2O_3 + 3C + 2NaCl + 6Cl = Al_2Cl_6, 2NaCl + 3CO.$$

Ce chlorure double se fond sans se volatiliser (la température étant modérée en conséquence) et tombe dans le creuset où il est réduit par le magnésium libéré par le courant :

$$Al_2Cl_6, 2NaCl + 3Mg = 2Al + 3MgCl_2 + 2NaCl.$$

M. *Berg* a proposé d'électrolyser avec un courant de 10000 ampères et 50 volts, dans un creuset de graphite, entre deux électrodes en charbon dense, un mélange de poussier de coke ou de charbon, de nitrate de potasse ou de soude et d'une matière contenant de l'alumine, le tout finement pulvérisé et mélangé. Les corps aluminifères se fondent, déposent l'aluminium au pôle négatif où il reste fondu et fait volant de chaleur; les métaux étrangers, silicium, etc. sont brûlés par les azotates à l'état d'oxydes.

M. *Felt* propose un appareil dont la cathode en cuivre, disposée horizontalement et couverte de toiles métalliques également en cuivre, occupe le fond. L'anode, placée plus haut, est formée d'une grille circulaire en zinc amalgamé par un canal contenant du mercure. Le liquide entre les électrodes est de l'acide sulfurique étendu, additionné d'un peu de nitrate de mercure revivifié par du mercure contenu dans une terrine.

Le minerai d'aluminium — une argile pure par exemple — se place sur les toiles métalliques. D'après l'inventeur, cette argile se décomposerait en silice, qui se précipite au fond de l'appareil et en aluminium, qui se dépose sur le cuivre des toiles (?).

243. Extraction du cuivre. Depuis les travaux de *Becquerel*, le traitement des minerais des métaux usuels était tombé dans l'oubli.

Digitized by Google

Pattera (1867) a fait connaitre une méthode de cémentation du cuivre contenu dans les eaux de cémentation, qui consiste à remplir de morceaux de fonte une série de vases en argile ou en sapin contenant la solution cuivrique et à relier ces vases à la cathode constituée par du coke en morceaux. L'activité de l'anode est provoquée par une solution de sel marin de concentration moyenne. Le cuivre se précipitait sur la cathode.

Elkington (1871), dans son brevet ayant pour objet le raffinage du cuivre, proposa l'extraction du cuivre des mattes cuivreuses. Les mattes étaient fondues, coulées en plaques servant d'anodes et plongées dans un bain de sulfate de cuivre.

La solution se chargeait de fer ; il fallait la renouveler de temps en temps et, malgré l'emploi de machines magnéto-électriques, le silence se fit bientôt autour de ce procédé.

M. *Keith* propose la séparation du cuivre des résidus des fabriques de sulfate de cuivre, résidus qui contiennent 4, 5 p. c. de cuivre, argent, nickel, étain, zinc, antimoine et fer. Il introduit du fer dans une solution de sulfate de fer acide contenue dans des vases d'argile poreux et place ces vases dans d'autres récipients plus grands qui contiennent la solution de cuivre et une feuille de cuivre. Le fer et le cuivre sont reliés métalliquement. On dilue de temps en temps la solution de sulfate de fer après en avoir enlevé une partie.

Un établissement de Swansea exécute en grand, parait-il, la séparation de l'or et de l'argent d'après ce procédé ; le courant est fourni par des dynamos.

M. *André* (1877) propose [§ 237] un procédé pour l'extraction des métaux tels que le nickel, le cobalt, le cuivre contenus dans les mattes, speiss, etc., et une disposition d'un cadre rempli de grenailles de métal entre l'anode et la cathode, le métal plus électropositif contenu dans le cadre servant à précipiter un métal de la solution employée en empêchant ainsi le transport de ce métal sur la cathode.

Digitized by Google

Les speiss et les alliages, employés comme anodes, sont travaillés dans des bains acides ou alcalins.

M. André recommande les bains suivants pour le travail des speiss :

Pour la séparation du cuivre, du nickel et du cobalt, l'acide sulfurique dilué;

Pour la précipitation simultanée du cuivre et du nickel ou du cuivre et du cobalt, le sulfate d'ammoniaque;

Pour la séparation de l'or, de l'argent et du cuivre, l'acide sulfurique dilué au centième.

M. *Cobley* (1878) grille les minerais sulfurés de cuivre de façon à les transformer en sulfate qui est ensuite dissous dans l'eau. Le fer est précipité par de la chaux et la solution passe à l'électrolyse. Afin d'éviter autant que possible la polarisation résultant du dégagement de l'oxygène sur l'anode, il propose d'injecter dans le bain l'acide sulfurique provenant du grillage. Mais ce moyen parait inefficace.

MM. *Blas* et *Miest* (1881), proposent le traitement direct des sulfures employés comme anodes, après les avoir préalablement agglomérés par la chaleur et la pression combinées, avec intervention ou non de matières agglutinantes. « Si, » disent les auteurs, on électrolyse une solution d'un sel dont » l'acide attaque les sulfures naturels, en employant ceux-ci » comme anodes, le métal du sulfure se dissout, tandis que le » soufre reste déposé sur l'anode. C'est avec les nitrates que » cette opération a lieu le plus facilement et, dans ce cas, sans » formation de sulfate. Par exemple, le bain étant du nitrate » de plomb, l'anode de la galène, la cathode une lame de » plomb ou d'un autre métal insoluble dans le nitrate de » plomb, voici les réactions qui se passent :

$$Pb(NO^3)^2 = Pb + (NO^3)^2$$
$$PbS + (NO^3)^2 = Pb(NO^3)^2 + S$$

» Sous l'action du courant, le plomb se porte sur la cathode » et l'acide sur l'anode, où il attaque la galène et régénère le

Digitized by Google

» nitrate de plomb. On voit donc 1° que le bain reste constant
» et neutre et sert indéfiniment (à part les pertes inhérentes
» aux manipulations industrielles) ; 2° que l'acide du sel
» échappe à l'action du courant, puisqu'il ne sort d'une com-
» binaison que pour entrer dans une autre ; 3° que le soufre
» est séparé comme tel et peut être facilement extrait, pro-
» blème insoluble jusqu'aujourd'hui ; 4° que le dégagement
» gazeux, source la plus grande de polarisation, est évité.

» Ces faits ont été vérifiés par nous dans un grand nombre
» d'expériences exécutées au laboratoire. »

M. *Deligny* (1881) propose aussi pour les sulfures de cuivre naturels le traitement direct. Sa méthode laisse subsister un obstacle que MM. Blas et Miest avaient éliminé. Les sulfures naturels sont suffisamment conducteurs sans doute quand les particules métalliques ne sont pas disséminées dans la gangue, mais l'impossibilité de se procurer des anodes d'un seul bloc fait que l'on est forcé de les constituer au moyen de sacs contenant les morceaux pulvérisés, dans lesquels plonge une lame de charbon. Dans ces conditions, la conductibilité est tout-à-fait insuffisante, à cause du peu de contact des grains de sulfure entre eux et, même en supprimant le sac poreux, ce à quoi on arriverait aisément en plaçant le poussier au fond du vase et en y faisant plonger la lame de charbon, la réaction est lente, incomplète et coûteuse.

M. *Marchese* (1883), ingénieur à Gênes, a réalisé industriellement le traitement électrolytique direct des mattes cuivreuses, déjà indiqué par Elkington dans son brevet ayant pour objet le raffinage du cuivre. Le mérite du procédé ne réside pas dans l'idée du traitement direct des sulfures, mais dans l'application de cette idée au traitement des *mattes de cuivre d'une teneur quelconque en fer* [Voir § 257].

MM. *Siemens* et *Halske* (1887) ont bréveté un mode de traitement des minerais de cuivre et de zinc au moyen de voltamètres à circulation et à diaphragme poreux [§ 262].

Digitized by Google

M. *Hartmann*, de Swansea, empêche la polarisation par l'oxygène dans l'électrolyse des sels de cuivre avec anode insoluble, en faisant traverser le liquide par un jet d'anhydride sulfureux et chauffant à la vapeur. L'acide sulfureux donne avec l'oxygène de l'acide sulfurique. Le liquide sulfurique, à la fin de l'électrolyse, pourrait être employé comme dissolvant.

M. *Rovello* propose de précipiter le cuivre des eaux cuivreuses obtenues dans les traitements métallurgiques par voie humide, en formant avec la cuve électrolytique un grand élément Daniell, dont les lames négatives sont en tôle ou en fonte au lieu de zinc et sont séparées des anodes en cuivre par des cloisons poreuses.

Les batteries électrolytiques sont formées d'une série de châssis en bois séparant les cathodes des anodes par des membranes de parchemin percées de trous.

On verse le liquide cuprique en filet mince contenu dans les éléments cathodes et la dissolution de sulfate de fer dans les compartiments anodes. Les deux liquides s'échappent séparément par des trop pleins. La solution de sulfate de cuivre, une fois électrolysée, peut être épuisée dans un second appareil.

L'électrolyse a lieu sous l'action du courant déterminé par la réunion des bains en court circuit. La force électromotrice de ces éléments est de $0^{volt},6$.

MM. *Siemens* et *Halske* (1889) proposent de faciliter la dissolution du cuivre et du zinc des minerais grillés en rendant l'action électrolytique continue. Pour y arriver, le liquide ferrique et le minerai oxydé fin arrivent continuellement d'un côté des cuves à électrolyse en bois plombé ou en beton et sort du côté opposé. Les cuves contiennent des agitateurs, arbres à palettes en plomb durci tournant à la vitesse de 100 tours par minute, qui mettent la boue en suspension et la dissolution est encore favorisée par un jet de vapeur.

Dans le but d'obvier à la résistance assez forte apportée par les diaphragmes poreux, MM. Siemens & Halske proposent

Digitized by Google

des auges électrolytiques en bois plombé munies de doubles fonds perforés au-dessus desquels on dispose l'anode formée de plaques de charbon de cornue reliées par des lames de plomb perforées recouvertes de charbon en morceaux.

Au-dessus de l'anode, on étendrait une couche de matière filtrante qui forme diaphragme et la cathode serait formée par une série de cylindres rotatifs en bois enduit de cire et plaqué d'une couche de métal conductrice reliée aux tourillons qui amènent le courant.

La dissolution pénètre continuellement par le haut, filtre dans le compartiment inférieur (positif) après s'être débarrassée de son cuivre sur les cathodes. Elle s'oxyde graduellement, gagne en densité puis s'échappe par un syphon.

M. *Gerrish Farmer* préconise pour l'obtention du métal électrolysé en feuilles, une cathode cylindrique rotative (50 tours par minute) recouverte d'un vernis isolant aux points où l'on ne veut pas de dépôt.

On trace sur une génératrice un pointillé de vernis isolant, qui détermine une ligne de rupture facile analogue à celle du piquetage des timbres-poste.

244. Extraction du zinc. M. *Lambotte-Doucet* propose de dissoudre les minerais de zinc, grillés préalablement, par l'acide chlorhydrique commercial pour obtenir une solution neutre de chlorure. Le fer est éliminé à l'état d'oxyde ferrique au moyen du chlorure de chaux et de l'oxyde de zinc. La solution chlorhydrique est électrolysée avec des anodes en graphite et des cathodes en zinc.

En même temps que le zinc se précipite sur la cathode, le chlore se dégage à l'anode où il se reproduit de l'acide chlorhydrique. Après un certain temps, le bain redevient acide de neutre qu'il était et la précipitation n'a plus lieu.

Ce procédé a été essayé aux usines de Bleyberg et l'impossibilité d'absorber le chlore à l'anode a été un obstacle tel que les essais ont dû être abandonnés. On peut refouler le chlore

Digitized by Google

par l'air et aspirer les gaz au moyen de récipients à entonnoir remplis de silicate de soude. Le mieux serait d'employer le chlore à peroxyder le fer qui se trouve dans la solution ou qu'on y ajouterait.

M. *Kiliani* a proposé l'électrolyse des solutions zinciques ammoniacales avec anodes en fer.

L'oxyde de zinc, la calamine, etc., sont mis en digestion avec la liqueur ammoniacale contenant du carbonate d'ammoniaque, dans de grands récipients doublés de plomb. Quand la liqueur est saturée de zinc, on la filtre, puis on la soumet à l'électrolyse. Une partie du zinc se dépose à l'état compact sur les cathodes formées de plaques de zinc ou de laiton, tandis qu'une quantité d'oxygène équivalente se dégage aux anodes. La liqueur circule dans l'appareil plus ou moins vite suivant sa teneur en zinc et suivant l'intensité du courant. L'électrolyte épuisé se rassemble dans un réservoir inférieur, d'où il est repris par une pompe et conduit dans les digesteurs, où il se retrouve en contact avec des matières zinciques nouvelles.

Tout l'ensemble des appareils, cellules d'électrolyse, réservoirs, etc., est hermétiquement clos. Lorsque l'intensité du courant s'élève au-dessus d'une certaine limite qui dépend également de la richesse de l'électrolyte, le zinc déposé affecte une structure cristalline ; pour une intensité encore plus élevée, il se dégage de l'hydrogène et le métal se dépose à l'état spongieux. Inversement, si l'intensité du courant est trop faible, le zinc se dépose en couche grise sans éclat métallique. Pour traiter certaines calamines pauvres, M. Kiliani conseille d'employer comme dissolvant le chlorure de calcium.

Cette méthode présente deux avantages sur le procédé d'électrolysation des solutions acides :

1° On y employerait des anodes en fer au lieu d'anodes en charbon.

2° La trop grande acidité du bain, qui fait se redissoudre le métal précipité à l'état spongieux, serait évitée.

Digitized by Google

Le procédé *Létrange* (1881), revendiqué aussi par MM. *Parodi* et *Mascazzini* de Gênes, consiste à griller les blendes avec précaution paur obtenir du sulfate, l'acide sulfureux provenant de ce grillage étant dirigé sur les minerais oxydés pour les sulfater également; puis à dissoudre le sulfate de zinc par lixiviation et à électrolyser la solution concentrée en employant des anodes en graphite. Le bain devient de plus en plus acide; aussi est-il nécessaire de faire circuler le liquide d'une cuve à l'autre, en le faisant passer dans l'intervalle sur du minerai oxydé pour le neutraliser.

Cette méthode, qui a été essayée en grand à Romilly et à Saint-Denis, pèche par le point de départ. Nous ne croyons pas à la possibilité de transformer complètement la blende en sulfate par grillage. Cette opération est en effet très délicate; une partie du zinc se transforme en oxyde qui reste dans les résidus à la lixiviation et l'extraction est incomplète. En revanche tout le plomb et une bonne partie de l'argent restent dans le résidu. [*Dingler's Pol. J.*, 1882, vol. 245, p. 455].

M. *Luckow* (1881) propose l'extraction du zinc des solutions chlorhydriques avec des anodes formées d'un mélange de blende et de coke enfermé dans une caisse à claire voie.

La cathode est une lame de zinc sous laquelle est placé un cadre de bois lesté de plomb et recouvert d'un tissu épais qui permet de retenir le zinc précipité. Pendant l'opération, il se forme à la surface du bain une couche d'écume que l'on doit enlever de temps en tempos. Avec une solution chlorhydrique comme celle qu'indique M. Luckow, il se dégage du chlore à l'anode; c'est là un sérieux inconvénient. D'autre part, si l'on fait usage de solutions sulfuriques, il faut prendre soin de maintenir le liquide à l'état neutre.

M. *Lalande* supprime tout emploi d'acide et fait usage d'une cathode en mercure, qui absorbe le zinc à mesure qu'il se dépose et le protège ainsi contre le liquide. Le bain est une solution de zincate de potasse dans l'eau obtenue en électroly-

Digitized by Google

sant une solution de potasse caustique avec une anode en zinc. Il est bon conducteur, s'altère peu à l'air. L'anode est en fer, l'alcali peut être régénéré. Avec une anode en zinc brut, on peut opérer le raffinage.

Le zinc est retiré de l'amalgame par distillation. Ce procédé est appliqué à Birmingham [*The Electrician*, 1886, p. 281].

M. *Watt* (1887) dissout l'oxyde ou le carbonate de zinc dans l'acide acétique à 15 ou 20 p. c.; d'une densité 1,15, avec des anodes en charbon, platine ou zinc brut et un courant de 3 à 5 ampères [Voir § 263].

M. *Burghardt* propose de préparer le zinc et l'étain par l'électrolyse d'une solution de zincate ou de stannate alcalin.

La première chose à faire est d'éliminer le soufre, l'antimoine et l'arsenic par grillage. On transforme ensuite le minerai en oxyde que l'on dissout dans un bain de potasse en fusion. On projette pour cela dans le bain alcalin un mélange finement pulvérisé de minerai grillé et de charbon : la réduction s'opère et le sel alcalin se forme (?).

Après refroidissement, on épuise par l'eau bouillante et la solution obtenue est électrolysée en se servant d'anodes en zinc ou en étain, selon le métal fabriqué.

Voir aussi [§ 243] le procédé Siemens et Halske pour le traitement des minerais de cuivre.

245. Extraction du plomb. [Voir le procédé Blas et Miest, § 243].

246. Extraction de l'antimoine. M. *Borchers* dissout le minerai d'antimoine dans un sulfure de sodium contenant le soufre et le sodium à poids égal; la dissolution ne doit pas être saturée, il convient qu'elle ait une densité de 12° Beaumé. On y ajoute alors 3 p. c. de chlorure de sodium pour rendre le bain plus conducteur.

Le fer peut être employé pour les voltamètres et les cathodes. Les anodes sont des plaques de plomb. Il faut une force électromotrice de 2 à 2 $\frac{1}{2}$ volts par bain. Pour 2 atomes d'antimoine séparés, 3 molécules d'eau sont décomposées.

Digitized by Google

On obtient le métal en poudre; une partie adhère aux cathodes et est séparée par une brosse en fil d'acier. Le produit est lavé d'abord avec de l'eau contenant du sulfure de sodium de la soude caustique ou de l'ammoniaque, puis à l'eau pure, puis à l'eau contenant un peu d'acide chlorhydrique et finalement avec de l'eau. Il est ensuite séché et fondu avec un peu de verre d'antimoine [*Chemiker Zeitung*, vol. 2, p. 1021].

247. Extraction du nickel. M. *E. Hermite* fait digérer en l'agitant le minerai de nickel pulvérisé dans l'ammoniaque, sous une pression de 3 ou 4 atmosphères durant une demi-heure. La solution claire, après addition d'un peu de soude caustique qui la rend conductrice, est électrolysée avec des anodes en charbon et des cathodes en fonte dans des voltamètres en fonte munis de couvercles à fermeture hydraulique.

Digitized by Google

CHAPITRE II.

Calcul du poids de charbon nécessaire à la précipitation d'un kilogramme de métal par différents procédés.

248. Electrolyse du sulfate de zinc. *Chaleur de formation.* 1 équivalent de zinc ($32^{gr},5$) dégage pour se transformer en oxyde hydraté, $41^{c},8$, en donnant $49^{gr},5$ de ZnO,H^2O qui, en devenant sulfate, dégagent encore $11^{c},7$.

$32^{gr},5$ de zinc, en se transformant en sulfate, dégagent donc $53^{c},5$.

Force électromotrice nécessaire :

$$\frac{53,5}{23} = 2^{volts},33$$

Calories exigées pour libérer 1 kilog. de zinc :

$$\frac{53,5 \times 1000}{32,5} = 1676^{c} \text{ ou } 721300 \text{ kgmèt.}$$

Force nécessaire pour précipiter 1 kilog. de zinc par heure :

$$\frac{712300}{75 \times 3600} = 2^{chev.-v.},6.$$

Le manque de données sur la résistance des solutions zinciques nous empêche de calculer le travail absorbé par les résistances. Les expériences faites sur ce procédé par M. Cadiat, sous la direction de Niaudet (1), permettent de combler cette lacune. Voici les conditions de l'expérience :

Nombre de bains en tension	5
Intensité du courant	75 ampères
Force électromotrice	$13^{volts},05$
Durée de l'expérience	$4^{h},15^{m}$
Poids du zinc obtenu.	$1^{kilog.},475$.

(1) L'Electrolyse, Chap. XIV.

Digitized by Google

La machine employée donnait un rendement mécanique de 0,75.

Le travail total dépensé était donc

$$\frac{13,05 \times 75}{9,81 \times 0,75} = 133 \text{ kgmètres},$$

ce qui correspond à 5 chevaux environ pour précipiter 1 kilog. de zinc en 1 heure.

Le travail effectif est donc le double environ du travail théorique de dissociation et, en supposant une bonne machine à vapeur consommant 2 kilog. de charbon par cheval-heure, *le poids de charbon nécessaire à la précipitation de 1 kilog. de zinc est :*

$$5,0 \times 2 = 10 \text{ kilog.}$$

249. Electrolyse du chlorure de zinc. *Chaleur de formation.* 1 équivalent de zinc dégage, en se transformant en chlorure dissous $56^c,4$. D'où :

Force électromotrice minima : $2^{volts},46$.

Force théor. nécessaire pour libérer 1 kilog. de zinc par heure : $2^{ch.-v.}73$.

Ou, en admettant le même rapport du travail théorique au travail effectif que dans le traitement précédent :

$$2,73 \times 2 = 5^{ch.-v.}46.$$

Poids de charbon par kilog. de zinc : $10^{kil.},92$.

250. Electrolyse du carbonate zinco-ammonique. *Chaleur de formation.* En laissant de côté l'hypothèse de la formation d'un sel double et en admettant que le sel ammoniac et le carbonate zincique échangent leur métal, la décomposition du chlorure de zinc exigera $56^c,4$ et l'on trouvera :

Force électromotrice minima : $2^{volts},45$.

Force théor. par kil. de zinc en une heure : $2^{ch.-v.},7$.

Force effective par kil. de zinc en une heure : $5^{ch.-v.},4$.

Poids de charbon par kil. de zinc : $10^{kil.},8$.

Les données thermochimiques ne permettent pas actuelle-

Digitized by Google

ment de calculer exactement la force nécessaire dans l'hypothèse d'un sel double, mais il n'est pas probable que ce chiffre diffère notablement de celui que nous venons de calculer.

251. Dissociation du sulfure de zinc. *Chaleur de formation.* Le bain est une solution de sulfate de zinc.

1 équivalent de zinc, en se transformant en sulfure, dégage $21^{c},5$. D'où :

Force électromotrice minima : $0^{volt},94$.

Force théor. par kil. de zinc en une heure : $1^{ch.-v.},04$.

Force effective par kil. de zinc en une heure.

En admettant, à cause de la moindre conductibilité des anodes en sulfure, un rendement de 0,40 seulement, au lieu de 0,50, la force effective est :

$$\frac{1,04}{0,40} = 2^{ch.-v.},6.$$

Poids de charbon par kil. de zinc : $5^{kil.},2$.

Remarquons toutefois que, outre le sulfure de l'anode, le courant doit décomposer une partie de la solution de sulfate circulant dans les voltamètres ; en admettant que la moitié du minerai soit employée comme anodes et l'autre moitié en solution, *la force nécessaire sera*

$$\frac{5.0}{2} + \frac{2,6}{2} = 3^{ch.-v.},8$$

et la consommation de charbon par kilog. de zinc : $7^{kil.},6$.

252. Electrolyse des sels de cuivre. Ce problème peut se résoudre comme les précédents dans les différents cas ; mais nous renvoyons aux §§ 88 et 90, où la question a été longuement exposée. On verra aisément que les chiffres trouvés ($10^{kil.},2$ de cuivre pour l'électrolyse du sulfate et $23^{kil.},6$ de cuivre pour la dissociation du sulfure, par 24 heures et par cheval), correspondent respectivement à $4^{kil.},7$ et $2^{kil.},0$ de charbon par kilog. de cuivre dans les deux cas.

Remarquons toutefois que, pour établir le second chiffre, nous n'avons pas tenu compte :

Digitized by Google

1. Que la solution, pour les raisons qu'on verra plus loin, doit circuler dans les voltamètres et qu'elle est en partie électrolysée, ce qui exige une dépense de force supérieure à celle que nous avons supposée.

2. Que les sulfures de cuivre obtenus industriellement, tels que les mattes, ne sont pas toujours à formule bien définie. Outre CuS et Fe^2S^3, que l'on trouve en plus grande quantité dans les mattes pauvres, on rencontre dans les mattes riches Cu S, Cu en filaments très fins, FeS, et même des sulfures de fer contenant moins de 1 équivalent de soufre pour 1 équivalent de métal. Ces produits doivent d'ailleurs être considérés, vu les proportions très variables suivant lesquelles on y rencontre tous ces corps, plutôt comme des mélanges de sulfures de cuivre et de fer que comme des combinaisons bien définies. L'énergie de dissociation peut donc avoir des valeurs très différentes de celle que nous avons trouvée pour le bisulfure de cuivre et la consommation de charbon par kilog. de cuivre pourra s'écarter assez bien du chiffre 2 kil..

253. Dissociation du sulfure de plomb. *Chaleur de formation.* 1 équivalent (103gr,5) de plomb exige, pour être obtenu de son sulfure, 8c,9. D'où :

Force électromotrice minima : 0volt,39.

Force théor. nécessaire pour libérer 1 kilog. de zinc par heure : 0ch.-v.,14.

En admettant encore un rendement de 0,40, *la force effective est* : 0ch.-v.,38.

Poids de charbon par kilog. de plomb : 0kil.,76.

Mais en supposant que, par le fait de la circulation du liquide dans les vaisseaux électrolytiques, la moitié du minerai soit employée comme anode et l'autre moitié transformée en nitrate pour alimenter les bassins, comme le plomb du liquide électrolytique est précipité du nitrate, il faut tenir compte du charbon dépensé pour cette dissociation.

Digitized by Google

Chaleur nécessaire à la libération du plomb de son nitrate : $34^{c},4$.

Force électromotrice correspondante : $1^{volt},5$.

Force nécessaire pour précipiter 1 kilog. de plomb par heure : $0^{ch.-v.},55$.

Force effective, pour un rendement de 0,70 : $0^{ch.-v.},78$.

Ce qui correspond à $1^{kil.},56$ de charbon.

La *force consommée* réellement serait ainsi :

$$\frac{0,38}{2}+\frac{0,78}{2}=0^{ch.-v.},58.$$

Et la *consommation de charbon :* $1^{kil.},15$,
sans y comprendre le charbon nécessaire à la formation du liquide, qui pourra être très différent suivant les cas.

254. Dissociation du chlorure de magnésium anhydre. *Chaleur de formation.* 1 équivalent (12 gr.) de magnésium exige, pour être obtenu de son chlorure solide, $75^{c},5$.

Force électromotrice minima : $3^{volts},4$.

Force nécessaire pour libérer 1 kilog. par heure, sans tenir compte des résistances : $9^{ch.-v.},8$.

Poids de charbon par kilog. de magnésium : $19^{kil.},6$.

En doublant, pour tenir compte de la polarisation et des résistances, on trouve comme chiffres minima :

Environ 19 chevaux-heures et 38 kilog. de charbon par kilog de magnésium.

255. Dissociation de l'alumine anhydre. *Chaleur de formation.* 1 équivalent (9 gr.) d'aluminium exige, pour être obtenu de son oxyde, $65^{c},4$.

Force électromotrice minima : 3 volts.

Force nécessaire pour libérer 1 kilog. par heure, sans tenir compte du travail des résistances : $11^{ch.-v.},4$.

Poids de charbon par kilog. d'aluminium : $22^{kil.},8$.

En doublant on trouve comme chiffres minima :

Environ 23 chev. heures et 46 kilog. de charbon par kilog. d'aluminium.

Digitized by Google

256. Dissociation du fluorure d'aluminium anhydre. *Chaleur de formation.* La chaleur de formation du fluorure d'aluminium n'a pas été déterminée expérimentalement.

En se basant sur la chaleur de formation de l'acide fluorhydrique et sur les différences que présentent dans leurs chaleurs de formation les sels haloïdes de l'aluminium, on peut admettre par analogie le nombre $73^{c},3$ par équivalent (9 gr.).

Force électromotrice minima : $3^{volts},19$.

Force nécessaire pour libérer 1 kilog. par heure, sans tenir compte des résistances : 13 chev.-v.

Poids de charbon par kilog. d'aluminium : 26 kilog.

En doublant on trouve comme chiffres minima .

Environ 26 chev.-heures et 52 kilog. de charbon par kilog. d'aluminium.

On consomme à Salindres, par le procédé Deville, 29 kilog. de charbon pour la réduction et 25 kilog. pour la préparation du réducteur (sodium), en tout 54 kilog de charbon par kilog. d'aluminium.

Digitized by Google

CHAPITRE III.

Traitements électrolytiques par voie humide.

TRAITEMENT DES MATTES CUIVREUSES.
PROCÉDÉ MARCHESE.

257. Description du procédé. Le procédé Marchese obvie aux difficultés résultant de la présence du fer et permet d'obtenir du cuivre pur et compact en faisant usage d'anodes en mattes de n'importe quelle teneur en fer et un bain de sulfate de cuivre contenant une proportion quelconque de sulfate de fer.

Tous les minerais ou autres matières cuivreuses peuvent aussi être traitées par ce procédé. Le fer contenu dans l'anode en matte n'est pas un obstacle au traitement, mais devient un auxiliaire économique; il est utilisé en effet à la dissociation du sulfate de cuivre de la solution extraite des minerais grillés. On sait que le sulfate de cuivre exige pour sa décomposition une force électromotrice de $1^{volt},2$; ici l'oxydation du sulfure de fer de l'anode par le courant fournit gratuitement une partie de cette force telle que l'opération n'exige qu'un courant minimum de $0^{volt},4$ à $0^{volt},5$ pour la précipitation du cuivre sur la cathode.

Quant à la difficulté résultant de la présence de grandes quantités de sulfate de fer dans la solution, il y est obvié par une circulation active et continue de la solution des bassins d'électrolyse aux réservoirs dans lesquels le minerai grillé est soumis à la lixiviation.

Pratiquement, les choses se passent comme suit :

Digitized by Google

Le minerai de cuivre (ou la matte ou toute autre matière cuivreuse quelle que soit sa teneur en fer), est grillé dans des fours. Les sulfures sont ainsi transformés en oxydes, l'acide sulfureux résultant du grillage est converti en acide sulfurique dans des chambres de plomb, à moins qu'on ne puisse se procurer d'une autre façon l'acide sulfurique à plus bas prix. Ce grillage ne doit pas nécessairement être complet, car les sulfures non oxydés, après avoir été séparés des oxydes produits par lixiviation avec de l'acide sulfurique, serviront à la formation des anodes. Si le résidu de la lixiviation n'est pas suffisant pour obtenir la quantité d'anodes nécessaires au traitement, on y ajoute une portion convenable de minerai ou de matte. L'économie du procédé consiste dans l'utilisation du fer des anodes pour l'électrolysation du cuivre de la solution ; il doit y avoir en conséquence un rapport convenable entre la quantité de fer contenue dans les anodes et la quantité de cuivre qui doit être introduite dans le traitement à l'état de sulfate en solution. Pour déterminer ce rapport, on se sert du fait que 2 atomes de fer dissocient 3 atomes de cuivre contenus dans la solution :

$$2Fe + 3CuSO^4 = Fe^2(SO^4)^3 + 3Cu.$$

Si l'anode contient par exemple 35 p. c. de cuivre et 40 p. c. de fer, 100 parties de la matte fondue en anode dissocient approximativement $40 \times \frac{3 \times 63,4}{2 \times 56}$ parties de cuivre de la solution. Dans ce cas particulier, un tiers environ de la matte brute peut être fondu en anodes, tandis que les deux autres tiers seront transformés en solution. Un calcul analogue peut être fait dans chaque cas.

Pour faire les anodes, on se sert des résidus de la lixiviation, seuls ou additionnés de mattes ou de minerais ou, si ce résidu ne convient pas pour cet objet, de minerai ou de matte seulement. Ces matériaux sont fondus dans un cubilot et coulés dans des moules de dimensions convenables. Pendant la coulée, une mince bande de cuivre est disposée dans le moule placé

Digitized by Google

verticalement et reste insérée dans la plaque après refroidissement. Ces bandes de cuivre servent d'intermédiaires entre les anodes et le conducteur du courant quand les anodes sont placées dans les vaisseaux à électrolyse. Les plaques défectueuses sont brisées et passées au grillage avec le minerai ou la matte qui doit servir à former la solution sulfurique. De la sorte, rien n'est perdu.

Les anodes A ainsi obtenues sont disposées dans les voltamètres, 15 à 20 anodes dans chacun d'eux. Elles sont disposées verticalement (voir la planche fig. I, II et III) et reposent sur deux pièces de bois B longitudinales couchées sur le fond des bassins un espace libre d'environ $0^m,15$. Deux rateaux en bois H sont fixés horizontalement sur les grandes faces du bassin. Les dents D de ces rateaux, entre lesquelles viennent passer les bords des anodes, maintiennent celles-ci à égale distance.

Entre les anodes sont placées les cathodes C en cuivre qui sont mises en relation avec un conducteur relié à la borne négative du générateur, tandis que le conducteur qui se trouve relié aux anodes par les bandelettes de cuivre E est mis en relation avec la borne positive.

La distance entre anodes et cathodes est d'environ $0^m,05$.

La solution des bassins est obtenue par le lessivage des matériaux grillés avec l'acide sulfurique de la première chambre. Comme le minerai ou la matte contient plus de soufre qu'il n'est nécessaire pour la sulfatisation du fer des anodes et que, par le grillage, une bonne partie du fer se transforme en oxyde insoluble dans les conditions où se passe la lixiviation, on obtient un excès d'acide sulfurique qui peut être vendu.

On fait la lixiviation des matières grillées à la façon ordinaire, en tenant compte de la quantité de cuivre qui sera dissociée de la solution par la sulfatisation du fer contenu dans l'anode, pour régulariser la proportion d'acide sulfurique ajoutée dans les bacs de lixiviation, de façon à maintenir la solution légèrement acide. La lixiviation ne doit pas néces-

Digitized by Google

sairement être complète, puisque le résidu est passé à la fonte des anodes avec de la pyrite de cuivre ou de fer, pour éviter d'une façon absolue la perte dans les résidus de la fonte de l'oxyde de cuivre non lessivé. Il n'est pas nécessaire que la solution soit saturée de sulfate cuivre; en fait, il suffit qu'elle contienne de 1 à 2 p. c. de cuivre. La solution pourra contenir une proportion quelconque de sulfate de fer; elle reste dans la circulation aussi longtemps que le sel de fer ne se précipite pas en cristaux.

Le point capital du procédé en ce qui concerne la solution, c'est que celle-ci soit en continuelle circulation des bassins électrolytiques aux réservoirs où la matière grillée est soumise à l'action de l'acide sulfurique. La solution doit circuler continuellement dans chaque voltamètre et être reportée aux réservoirs de lixiviation, après avoir passé dans un voltamètre ou dans un certain nombre de voltamètres, pour revenir ensuite aux bassins électrolytiques, quand elle se sera rechargée de sulfate de cuivre. Ainsi de suite.

Quand le courant électrique passe dans les voltamètres ainsi disposés, le cuivre de l'anode est séparé et déposé sur la cathode; en même temps le fer est également séparé d'avec le soufre et converti en sulfate. *La force électromotrice résultant de cette transformation est employée à la dissociation du sulfate de cuivre.* La solution s'appauvrit ainsi graduellement en sulfate de cuivre et l'un des objets de la circulation est, comme on vient de le voir, de ramener la solution appauvrie dans les réservoirs de lixiviation pour lui rendre sa teneur primitive en cuivre. Ce fait donne le moyen pratique de fixer le mode de circulation. Ainsi, pour fixer les idées, si la solution normale contient 3 p. c. de cuivre, elle traverse un nombre de voltamètres tel que, en sortant du dernier pour retourner aux bassins de lixiviation, sa teneur soit réduite par exemple à 1.5 p. c.

Un autre objet de la circulation est d'admettre les sels fer-

Digitized by Google

rique et ferreux, dans la solution des voltamètres, en proportion convenable pour empêcher la dissociation des sels ferreux et le développement d'hydrogène à la cathode (la solution étant légèrement acide) en même temps que la précipitation du cuivre à *l'état pulvérulent*, qui en serait la conséquence. Le cuivre à cet état pourrait tomber sur le fond des bassins. D'un autre côté, l'immobilité de la solution pourrait faire que le courant ait surtout pour effet la réduction des sels ferriques en sels ferreux, au lieu d'être employé presque entièrement à effectuer la dissociation des sulfures de l'anode et des sulfates de la solution. La circulation est convenable quand le voltamètre reçoit par heure un cinquième environ du volume de liquide qu'il contient.

Les cathodes sont enlevées quand elles ont acquis une épaisseur suffisante.

Les résidus des anodes (qui contiennent le soufre métalloïde propre à être brûlé pour obtenir de l'acide sulfureux), appauvris assez pour que le courant n'ait plus sur eux un effet suffisant, sont retirés et passés au grillage avec les matières brutes, minerai ou matte. Ainsi rien n'est perdu. Naturellement, si les matières brutes contiennent une petite proportion de métaux précieux, ces métaux se concentrent de plus en plus dans ces résidus, et, quand leur teneur sera devenue suffisante, on les passera à la désargentation. Comme la solution circulant dans les bassins se charge à chaque instant d'une certaine quantité de fer provenant des anodes et des matières grillées, une partie de cette solution, calculée d'après l'accroissement quotidien de sa teneur en sulfate de fer, doit être soustraite chaque jour au traitement électrolytique. Le cuivre pourra en être précipité par le fer métallique ou par un traitement électrolytique spécial dans lequel le cuivre, qui se précipitera à l'état pulvérulent dans ce cas, tombe sur le fond du voltamètre. Le sulfate de fer peut être retiré par cristallisation des eaux-mères restantes, si l'on trouve à le vendre à un prix rénumérateur ; sinon les eaux-mères sont jetées.

Digitized by Google

A cause de la difficulté de se procurer de bons générateurs donnant une faible force électromotrice, on place dans le même circuit une série de voltamètres en tension, de façon à disposer entre les anodes et les cathodes d'un voltamètre d'une différence de potentiels d'environ 1 volt. Une force électromotrice de $0^{volt},5$ environ est nécessaire à la dissociation ; l'excédant sur ce chiffre dépend de la disposition employée, mais 1 volt doit être considéré comme un maximum.

258. Essais préléminaires de M. Marchese. Le traitement des mattes cuivreuses, tel qu'il avait été proposé par Elkington, n'avait pu être appliqué à cause de la présence dans ces sulfures du fer en grande proportion. Voici la série des essais à la suite desquels M. Marchese et les ingénieurs de la société électrométallurgique italienne ont reconnu et appliqué les moyens d'obvier à cet inconvénient. Nous donnons ces essais à cause de la façon remarquable dont ils ont été conduits et parce qu'ils pourront servir de guide dans des cas similaires.

Rappelons d'abord qu'il suffit d'une force électromotrice inférieure à 1 volt pour opérer l'électrolyse du couple *sulfure de cuivre — sulfate de cuivre — cuivre* [§ 90].

Pour étudier les changements apportés dans l'opération par la présence du fer dans la matte, on constata successivement que :

1. Dans un couple *sulfure de fer — sulfate de cuivre — platine*, le cuivre commence à se déposer sur la cathode lorsque la différence de potentiels des anodes est de beaucoup inférieure à 1 volt ; au cours de l'électrolysation, la solution s'altère rapidement. Si l'on prolonge suffisamment l'essai, l'analyse chimique démontre qu'à la place du sulfate de cuivre qui est complètement disparu, on trouve les substances suivantes :

Sulfate ferrique, sulfate ferreux, acide sulfurique.

Le dépôt conserve sa belle qualité tant que la solution

Digitized by Google

contient encore 0gr,1 de cuivre pour 100 centimèt. cubes de liquide et, à partir de cet instant, le cuivre commence à devenir pulvérulent et noir et le gaz hydrogène se dégage sur la cathode.

2. En disposant en tension un couple *cuivre — sulfate de cuivre — platine* et un couple *sulfure de cuivre — sulfate de cuivre — platine*, on peut voir, par des pesées successives, que le dépôt dans le premier se conserve à peu près constant, tandis que le dépôt dans le second diminue rapidement.

3. En plaçant dans le liquide d'un couple *sulfure de fer — sulfate de cuivre — cuivre*, un bon diaphragme et y faisant passer un courant de 1 volt, *a*) dans le compartiment de la cathode, le dépôt de cuivre conserve, pendant toute la durée de l'expérience, un brillant parfait, et la solution ne subit d'autre altération sensible qu'un appauvrissement; *b*) du côté de l'anode, celle-ci contient du soufre métalloïde mélangé avec du sulfure de fer indécomposé; la solution ne contient plus de sulfate de cuivre, mais à sa place il y a du sulfate ferrique et de l'acide sulfurique libre, c'est-à-dire non combiné avec le fer; enfin il n'y aucune trace de sulfate ferreux.

4. En plaçant dans le même circuit et en tension le voltamètre précédent et un couple *cuivre — sulfate de cuivre — cuivre*, les dépôts des deux voltamètres sont à peu près égaux.

On en conclut que le sulfate ferrique avec l'acide sulfurique se forment du côté de l'anode; que le sulfate ferreux provient de la réduction du sulfate ferrique lorsque celui-ci se trouve près de la cathode; que si l'on empêche, par l'emploi d'un bon diaphragme, le contact du sulfate de fer avec la cathode, il n'y a plus de réduction et tous les ampères qui traversent le couple sont employés à déposer le cuivre; c'est pour cela que les dépôts des deux voltamètres ne diffèrent plus.

5 Si, recommençant l'expérience précédente, on ajoute quelques gouttes de sulfate ferrique dans le compartiment de la cathode du couple *sulfure de cuivre — sulfate de cuivre*

Digitized by Google

— *cuivre*, puis qu'on fasse passer le courant, on voit bientôt par la pesée la différence des poids réapparaître et, dans la solution, l'analyse ne dénotera plus le sulfate ferrique, mais à sa place le sulfate ferreux. Le cuivre, tant qu'il y a du sulfate ferrique dans la solution, conserve son brillant et reste parfaitemeut cohérent ; mais dès que le sulfate ferrique est en grande partie réduit, le cuivre ne tarde pas à changer de qualité et le dégagement d'hydrogène démontre que l'action électrique commence à se porter sur l'acide sulfurique.

6. Le couple *sulfure de fer — sulfate ferreux acidulé — cuivre*, muni d'un diaphragme, donne par l'électrolyse un dégagement d'hydrogène sur la cathode et une peroxydation du sulfate ferreux sur l'anode, pendant que le fer du sulfure se réduit et se dissout. *Aussi pour cette décomposition, il suffit de disposer d'une force électromotrice inférieure à un volt.*

7. Dans le voltamètre à diaphragme *sulfure de cuivre — sulfate ferreux — cuivre*, on a, après électrolyse, dégagement d'hydrogène sur la cathode et production de sulfate de cuivre sur l'anode aux dépens du cuivre qu'elle contient, pendant que le sulfate ferreux se peroxyde dans une légère proportion. L'action électrique travaille ici en partie sur l'anode et en partie sur la zône de l'électrolyte en regard de l'anode.

Ces essais préliminaires une fois posés, on pouvait s'attendre, en prenant pour anode une plaque de la matte qui est d'ailleurs fort bonne conductrice, à voir se superposer les phénomènes observés dans l'électrolyse avec anode en sulfure de fer d'abord, en sulfure de cuivre ensuite.

On observa en effet :

Que le couple *matte — sulfate de cuivre — cuivre* donne du cuivre avec une force électromotrice inférieure à 1 volt.

Qu'il y a production de :

Sulfate ferrique, sulfate ferreux, acide sulfurique libre.

Que le dépôt conserve sa belle qualité aussi longtemps qu'il

Digitized by Google

n'y a pas de dégagement d'hydrogène sur la cathode, condition réalisée en maintenant toujours dans le liquide une certaine quantité de sulfate ferrique.

DESCRIPTION DE L'ATELIER DE CASARZA (SESTRI-LEVANTE) PRODUISANT 2 TONNES DE CUIVRE ÉLECTROLYTIQUE PAR 24 HEURES.

259. Fonte des minerais. Les minerais pauvres à gangue serpentineuse d'une teneur de 15 p. c. environ de cuivre, sont fondus seuls (la gangue étant suffisamment fusible) dans de petits fours à manche à 2 creusets extérieurs (fours à lunette) soufflés par un ventilateur donnant le vent à une pression de $0^m,20$ à $0^m,25$ d'eau. Chacun de ces fours passe par jour 15 tonnes de minerai en consommant 14 p. c. de coke anglais pour donner une scorie très pauvre (à 0,5 p. c. de cuivre seulement) et 5 tonnes de matte dont voici la composition moyenne :

Cu	34,7
Fe	38,6
S	25,3

260. Anodes. Cette matte est coulée en partie en anodes dans des moules en fonte de $0^m,80 \times 0^m,80 \times 0^m,03$. Si l'on a soin de les faire refroidir à l'abri de tout courant d'air, le déchet est très faible. Ces anodes sont disposées dans les bacs électrolytiques comme il a été dit plus haut et la bandelette de cuivre E est serrée sur le conducteur au moyen d'un étrier à vis I (voir pl. fig. III).

261. Solution électrolytique. La partie de la matte dont on n'a pas besoin pour l'obtention des anodes est pulvérisée et grillée avec les minerais riches (à 50 p. c. de cuivre environ) dans des réverbères qui passent en 24 heures 6 tonnes de mélange en consommant 12 p. c. de houille. Ce grillage est conduit de façon à obtenir des oxydes plutôt que des sulfates.

Digitized by Google

Grâce à cette précaution, une bonne partie de l'oxyde de fer, peu soluble dans l'acide sulfurique allongé, se trouvera éliminée lors du lessivage des produits grillés et la solution contiendra d'autant moins de sulfate de fer.

La matière grillée est lessivée à chaud au moyen de la vapeur d'eau. Elle traverse une série de 4 bassins doublés de plomb, disposés en cascade, que l'eau acidulée parcourt en sens inverse. La matte est chargée dans le bassin inférieur et remontée successivement jusqu'au bassin supérieur d'où on la retire.

Le bassin supérieur ne sert qu'au lavage; l'acide à 50° B est introduit dans le second bassin où on le laisse agir pendant quelque temps sur la matte appauvrie déjà par son passage dans les deux bassins inférieurs, avant d'y introduire l'eau de lavage du bassin supérieur.

La solution très acide obtenue ainsi contient environ 2 p. c. de cuivre. Elle s'enrichit jusqu'à 5 p. c. dans l'avant-dernier bassin et jusqu'à 7 p. c. dans le dernier, d'où elle est envoyée dans les bassins électrolytiques.

Le fer reste en grande partie dans les résidus, qui retiennent environ 4 p. c. du cuivre.

262. Cathodes. Chaque cathode est formée de deux plaques C en cuivre rouge très minces de $0^m,70 \times 0^m,33 \times 0^m,0003$, suspendues au moyen de deux bandelettes à une lame de cuivre courant sur une traverse en bois et en communication avec le conducteur N. La traverse est recourbée de quelques centimètres sur le conducteur et un contact parfait est obtenu au moyen d'un étrier à vis I.

On évite la corrosion de la partie de la bandelette qui dépasse la plaque, en maintenant le niveau de l'électrolyte à $0^m,02$ au-dessous des bords supérieurs des plaques.

Quand les cathodes ont atteint une épaisseur de $0^m,005$ mesurées sur les bords, on les enlève et, après les avoir lavées et essuyées soigneusement, on les livre au commerce.

Digitized by Google

263. Bacs. Les bacs, de $2^m,00 \times 0^m,90$ et $1^m,00$ de hauteur, sont en bois garni intérieurement de plomb. On n'y emploie pas de soudure, mais une cloison spéciale à garniture de plomb.

On recommande de protéger le plomb pendant le chargement et l'enlèvement des anodes, en plaçant à l'intérieur une chemise mince en bois.

264. Conducteurs. Les conducteurs sont des barres de cuivre de $0^m,03$ de diamètre dont la conductibilité égale plus des $\frac{9}{10}$ de celle du cuivre pur.

265. Circulation. La solution électrolytique, qui contient environ 4 gr. de cuivre par centimèt. cube, a une belle couleur vert-émeraude. Pour la faire circuler convenablement, les bassins sont disposés en cascade par séries de six, en donnant à deux bassins consécutifs une différence de niveau de $0^m,15$. Le liquide frais arrive d'un réservoir élevé dans le bassin supérieur, par un chenal longitudinal F dont un des rebords porte sur toute la longueur de petites échancrures, par lesquelles la solution se déverse dans le bassin à la partie supérieure; le liquide s'y distribue ainsi régulièrement à travers la longue série de plaques qui s'y trouvent plongées. Comme le liquide en repos tend continuellement à se sursaturer sur le fond et à s'appauvrir supérieurement, (ce qui aurait le grave inconvénient de donner sur les cathodes un dépôt irrégulier, la plus grande partie au bas sous forme de mamelons et la plus petite partie au-dessus à l'état pulvérulent et noir), on fait passer le liquide d'un bassin à l'autre par un tuyau en plomb qui prend la solution saturée au niveau du fond pour la faire remonter d'une manière continue et en vertu de la pression hydrostatique, dans un chenal-déversoir identique à celui qui alimente le bassin supérieur, d'où elle se distribue régulièrement sur toute la longueur du deuxième bac. De ce deuxième bassin, la solution passe de la même manière dans le troisième et ainsi de suite jusqu'à ce que, ayant traversé les six bacs de haut en

Digitized by Google

bas, elle soit trop appauvrie en cuivre pour pouvoir continuer à donner un rendement suffisant à l'électrolyse. On la ramène alors dans les bassins de lixiviation, où elle se recharge de sulfate de cuivre au contact des matières grillées, pour être ramenée à la circulation électrolytique.

On compte que le liquide doit être renouvelé complètement dans chaque bassin au bout d'une heure.

La même solution peut être enrichie et électrolysée plusieurs fois et jusqu'à ce que le liquide soit saturé de sulfate de fer à la température où l'on opère. A cette limite, la solution n'attaque plus la substance grillée. D'ailleurs, l'hydrogène commencerait alors à se dégager sur la cathode et le métal se déposerait à l'état pulvérulent. Cet inconvénient n'est pas à craindre aussi longtemps que la solution contient 0,1 p. c. de cuivre, si elle renferme en même temps une certaine quantité de sulfate ferrique.

266. Marche. L'usine de Sestri-Levante dispose d'une chute d'eau de 60 mètres de hauteur, débitant pendant toute l'année 500 litres d'eau et faisant mouvoir trois turbines tournant à 300 tours environ, deux de 50, l'autre de 75 chevaux.

Les dynamos C^{18} de la maison Siemens de Berlin, excitées chacune par une machine du même modèle, sont disposées en deux batteries de 10 machines. Chaque dynamo est reliée avec 12 bacs disposés en tension. Un bac est chargé de 15 anodes et de 16 cathodes placées à la distance de $0^{m},05$ environ; ce qui fait une surface utile de 220 mèt. car. environ.

Chaque dynamo est construite pour donner 240 ampères et 15 volts à 950 tours, quand la résistance du circuit extérieur est $0^{ohm},0625$.

Les 240 ampères qui traversent un bac correspondraient à peu près à un dépot de $6^{kil.},8$, soit pour les 12 bacs, 82 kilog. de cuivre par 24 heures et par machine, si toute l'énergie du courant était employée à déposer du cuivre; mais comme une partie de l'énergie est employée à réduire le sulfate ferrique

Digitized by Google

en sulfate ferreux, on a été forcé, pour porter la production à 100 kilog. de cuivre par jour et par dynamo, d'augmenter sensiblement l'intensité.

Ce but est obtenu, non pas en accroissant la vitesse de la machine, mais en diminuant la résistance du circuit extérieur. Cette résistance devrait être environ dix fois plus grande que celle de l'induit pour obtenir un bon rendement; mais la question du rendement étant secondaire, puisqu'on dispose ici de forces naturelles, on a cherché à avoir une grande intensité en faisant la résistance extérieure égale à celle de l'induit. On a dû pour cela augmenter la résistance de l'un des douze bacs. Chaque machine, dans ces conditions, donne un courant de 400 ampères environ avec une différence de potentiels de 11 volts aux bornes.

Comme la force contre-électromotrice est d'environ $0^{volt},45$ ou $0,45 \times 12 = 5^{volts},40$ pour les 12 bassins, la marche a lieu aussi exactement que possible dans les conditions du travail électrolytique maximum.

Dans ses nouvelles installations, la « *Societa anonyma Italiana di Miniere di Rame e di Elettrometallurgia* » emploie des dynamos plus puissantes. A son usine de Pont-Saint-Martin dans la vallée d'Aoste, elle a installé une dynamo Siemens qui débite 40000 watts (400 ampères et 100 volts).

267. Les sous-produits. Les eaux vitrioliques sont traitées pour en retirer le sulfate ferreux par cristallisation.

L'acide sulfurique produit dans des chambres de plomb au moyen des gaz sulfureux provenant du grillage de la matte et des minerais riches, est employé en partie comme nous l'avons vu, au lessivage des produits grillés; l'excédant est vendu.

268. Force consommée par tonne de cuivre en 24 heures. Pour précipiter 100 kilog. de cuivre en 24 heures, chaque dynamo débite 400 ampères avec une différence de potentiels de 11 volts c'est-à-dire qu'elle débite 4400 watts. Si la force était fournie par une machine à vapeur, la puissance

Digitized by Google

effective dépensée serait, en comptant sur un rendement mécanique de 0,80 :

5500 watts ou $7^{ch.v.},4$

c'est-à-dire 74 chev par tonne ou $1^{ch.h.}8$ par kil. de cuivre.

Ce chiffre ne doit pas être pris comme base.

La force hydraulique abondante dont on dispose à Casarza a permis de ne pas se préoccuper de cette question, qui serait capitale dans d'autres cas et l'on s'est arrangé, non pas pour mettre les dynamos dans les conditions de marche les plus économiques, mais pour leur faire débiter le plus grand nombre d'ampères possible.

269. Atelier de Stolberg. L'usine à plomb de Stolberg, de la « *Société anonyme de Stolberg et de Westphalie* » reçoit dans ses approvisionnements de minerai des galènes argentifères qui contiennent du cuivre. Par le traitement de ces minerais, l'usine produit une certaine quantité de mattes cuivreuses qui contiennent, comme métaux utiles, du cuivre, du plomb et de l'argent. Ces mattes étaient jusqu'à ce jour soumises à un traitement spécial ayant pour but d'en séparer le plus possible de plomb et d'argent et de les amener à une haute teneur en cuivre, pour les vendre aux usines qui en extrayent le métal.

Ce traitement spécial se compose des opérations suivantes :

a) un premier grillage au réverbère ;

b) une fusion au four à manche, pour obtenir une matte plus riche en cuivre ;

c) un grillage au réverbère de la matte obtenue dans l'opération *b* ;

d) une dernière fusion au four à manche, qui donne une matte riche contenant à peu près 60 p. c. de cuivre.

Le bas prix donné par les usines à cuivre pour cette matte a décidé la société à tenter elle-même le traitement de ce produit par le procédé Marchese. Des essais préliminaires ont commencé à Stolberg le 9 Février 1885. Ces essais, qui ont

Digitized by Google

duré jusqu'en Avril, ont été faits avec le matériel que la société gênoise avait fait fonctionner à l'exposition internationale de Turin (1884) et qui a figuré également à l'exposition universelle d'Anvers (1885).

Les essais ont produit environ une tonne de cuivre électrolytique dans lequel l'analyse n'a révélé aucune trace de plomb ni d'argent, tandis qu'elle accusait 99,935 de cuivre pur, résultat qui ne laisse rien à désirer.

Le plomb et l'argent restent dans les anodes, dont les résidus sont traités pour plomb argentifère par les méthodes ordinaires.

L'usine électrolytique définitive installée à Stolberg au milieu de l'usine à plomb était calculée pour produire 500 à 600 kilog. de cuivre par 24 heures, en traitant ses propres mattes cuivreuses, en même temps que d'autres mattes achetées au dehors.

L'installation de Stolberg se composait de 58 bassins contenant chacun 20 anodes d'une surface de $0^{\text{mèt. car.}},80$ chacune, pesant 125 kilog. et 20 cathodes de $0^{\text{m}},0005$ d'épaisseur. M. Marchese espérait arriver à une dépense de 45 chevaux par tonne de cuivre déposée en 24 heures.

Ce résultat n'a pas été approché dans les essais qui ont précédé l'installation définitive. La puissance électrique nécessaire pour déposer une tonne de cuivre en 24 heures était 37000 watts (1) ce qui correspond, en admettant un rendement mécanique de 0,80, à une force de 66 chev.-vap.

Nous avons vu que le chiffre correspondant de Casarza est 74. Il est vrai que les mattes riches employées à Stolberg pour la formation du bain ne contenaient que 8 p. c. de fer pour 55 p. c. de cuivre environ; qu'ainsi le rendement du courant doit être bien supérieur au chiffre de 73 p. c. obtenu à Casarza [§ 270]. D'autre part, nous avons fait remarquer que les dynamos de Casarza ne sont pas placées dans des conditions avantageuses, au point de vue du travail dépensé. Dans l'application que l'on verra plus loin, la force calculée

Digitized by Google

est 68 chev.-v. par tonne de cuivre et nous n'utilisons que les 0,70 de l'intensité. Dans le cas des essais de Stolberg, on pourrait compter peut-être sur un rendement de 90 p. c. et la force consommée serait seulement alors un peu plus de 52 chev.-v.. Il est donc peu probable que l'on puisse descendre au-dessous de 50 chev. par t. de cuivre déposée en 24 heures, en marchant avec un travail électrolytique maximum; mais, en s'écartant de cette condition, rien n'empêche peut-être d'arriver au chiffre espéré par M. Marchese. Le poids de métal immobilisé sera seulement un peu plus fort.

Le petit atelier de Stolberg a été abandonné. Dans cette industrie délicate, dont les conditions changent avec la composition des anodes, on n'arrive à une allure économique qu'après avoir fait école. La direction de Stolberg a préféré renoncer à supporter les frais.

270. Application. PROPOSONS-NOUS D'ÉTABLIR UN ATELIER EN NOUS POSANT LES CONDITIONS PRINCIPALES SUIVANTES :

LE SEUL MINERAI DONT ON DISPOSE EST UNE PYRITE CUIVREUSE, A GANGUE FUSIBLE, CONTENANT ENVIRON :

Cu.	12 p. c.	S	16 p. c.
Fe.	12 »	Gangue	60 »

LA FORCE EST FOURNIE PAR UNE MACHINE A VAPEUR ; LA TONNE DE CHARBON, RENDUE A L'USINE, COÛTE 18 FR. POUR LES FOYERS DE FONDERIE ET 15 FR. POUR LES CHAUFFERIES.

LE COURANT EST PRODUIT PAR UNE DYNAMO SIEMENS, TYPE cP^{18} DONNANT, DANS LES MEILLEURES CONDITIONS DE MARCHE, 400 AMPÈRES ET 100 VOLTS AUX BORNES SUR UN CIRCUIT EXTÉRIEUR D'UNE RÉSISTANCE ÉGALE A $0^{ohm},25$, LA RÉSISTANCE DE L'INDUIT ÉTANT $0^{ohm},0054$.

ON SE PROPOSE DE MARCHER AVEC UN TRAVAIL ÉLECTROLYTIQUE MAXIMUM.

(1) Le potentiel aux bornes de la dynamo était $5^{v},65$; l'intensité 89 ampères et le dépôt de cuivre $13^{k},222$ par 24 heures. La puissance électrique pour une tonne de cuivre en 24 heures était donc

$$\frac{89 \times 5,65 \times 1000}{13,322} = 37000 \text{ watts environ.}$$

Digitized by Google

LES CONDITIONS SECONDAIRES SERONT INDIQUÉES A FUR ET A MESURE.

Rendement du courant. Si, d'une part, la force électromotrice de dissociation n'est que $0^v,45$ à $0^v,50$, grâce à l'appoint fourni par la dissolution du fer de l'anode, d'autre part, tous les ampères ne sont pas employes à la précipitation du cuivre. Une partie est dépensée par la réduction du sulfate ferrique, qui se renouvelle constamment, en sulfate ferreux. A Casarza, chaque dynamo (400 ampères) donne dans 12 bassins 100 kilog. de cuivre par jour. Si tous les ampères étaient employés à déposer du cuivre, elle en produirait $0^k,001185 \times 24 \times 400 \times 12 = 137^k$. Le rendement est donc $\frac{100}{137}$, soit environ 73 p c. Comme, dans notre cas, la teneur en fer est un peu plus forte, nous adopterons 70 p. c. ; c'est-à-dire que 1 ampère déposera $0^{gr},833$ par heure ou $0^{kil.},02$ de cuivre par 24 heures.

Nombre de bains. La force électromotrice de réaction étant $0^v,5$ environ, pour marcher avec un travail électrolytique maximum, nous devrons disposer d'une différence de potentiels de 1 volt par bac, c'est-à-dire que la chaine se composera de 100 bassins.

Production. Dans ces conditions la production sera $400 \times 0,02 \times 100 = 800$ kilog. de cuivre par jour.

Répartition de la production entre les anodes et les cathodes.

Admettons que, comme à Sestri-Levante 0,40 du cuivre soient fournis par les anodes et les 0,60 par la solution. Alors, sur 100 ampères, 30 sont dépensés à la réduction des sels ferriques, 42 sont employés à dissocier le sulfate en solution et 28 à la dissociation du sulfure des anodes.

Résistance d'un bain. La résistance R de la chaine sera donnée par la formule :

$$400 = \frac{100 - 50}{R}; \; R = 0^{ohm},125$$

Celle d'un bain : $0^{ohm},00125$.

Digitized by Google

Dimensions des anodes. A Casarza, la résistance métallique de la chaîne est donnée par la formule :

$$400 = \frac{11 - 5,5}{R}; \; R = 0^{ohm},0137.$$

Celle d'un bain est : $0^{ohm},00114$.

La surface des anodes d'un bain étant $15 \times 0,80 \times 0,80$, un bain de $0^{ohm},00125$ aura une surface donnée par la proportion :

$$\frac{0,00125}{0,00114} = \frac{15 \times 0,80 \times 0,80}{x};$$

d'où l'on tire : $x = 8^{m.\,c.},75$,

surface donnée par 14 anodes de : $0^{m},78 \times 0^{m},80 \times 0^{m},03$.

Elle correspond à $\frac{400}{8,75} = 45$ amp. par mèt. car. d'anodes.

A Casarza, ce chiffre est $\frac{400}{9,6} = 42$. Ces deux nombres sont assez rapprochés.

Nombre d'anodes de la chaîne. $14 \times 100 = 1400$ plaques pesant environ 107 kilog. chacune et donnant un poids total de 149800 kilog.

Composition de la matte.

La matte aura à peu près la composition suivante :

Cu	30 p. c.
Fe	30 »
S	40 »

Séjour des anodes dans les bassins. Le résidu d'une anode après électrolyse se composera de soufre métalloïde (20 p. c. environ de la matte) et d'une matte à 50 p. c. de cuivre à peu près (20 p. c. de la matte, ou $21^{k},6$ contenant $10^{k},8$ de cuivre métallique). L'électrolyse enlèvera donc $32,1 - 10,8 = 21^{k},3$ de cuivre, ce qui exigera :

$$\frac{21,5 \times 14}{0,02 \times 400 \times 0,40} = 93 \text{ jours.}$$

Nombre et poids des anodes à remplacer par jour.

$\frac{149800}{93} = 1610$ kilog., c'est-à-dire 15 ou 16 anodes, correspondant, (en supposant que la fusion de 100 kilog. de minerai

Digitized by Google

donne 40 kilog. de matte et 60 kilog. de scorie à 5 p. c. de cuivre), à 4128 kilog. de minerai.

Solution. On devra griller la matte correspondante à $800 \times 0,60 = 480$ kilog. de cuivre.

Les 20 p. c. (322 kilog.) de résidu laissés par l'électrolyse des 1610 kilog. d'anodes à remplacer quotidiennement, fourniront au grillage 161 kilog. de cuivre. On ajoutera à ces résidus la matte correspondante à $480 - 161 = 319$ kilog. de cuivre; c'est-à-dire $\frac{319}{0,30} = 1064$ kilog. de matte.

Mais, en réalité, comme il faut compter que la lixiviation laisse 10 p. c. du cuivre dans les résidus, ce chiffre doit être porté à $\frac{1064}{0,90} = 1170$ kilog. *de matte correspondant à* 3000 kilog *de minerai.*

Consommation de minerai par jour.

$$4128 + 3000 = 7128 \text{ kilog.}$$

Grillage. On devra griller par jour 1170 (matte) + 322 (résidu) = 1402 kilog. de matières cuivreuses.

Lixiviation Les 480 kilog. de cuivre contenus dans les 1492 kilog. de matière à griller correspondent à 1880 kilog. environ de sulfate de cuivre à 5 molécules d'eau et exigent, pour être dissous, 800 kilog. d'acide monohydraté ou 1200 kilog. d'acide à 50° Beaumé. Comme 3 atomes de cuivre correspondent à 2 atomes de fer, 480 kilog. de cuivre équivalent à 271 kilog. de fer métallique, qui correspondent à 1345 kilog. de sulfate ferreux à 7 molécules d'eau. Pour éviter les inconvénients résultant d'une trop grande proportion de sulfate ferreux dans les solutions (cristallisation, sels grimpants, etc.), il n'est pas prudent d'opérer avec des solutions dont la densité dépasse 25° à 27° Beaumé, ce qui correspond à 35 — 38 p. c. de sulfate. Il est dès lors facile de calculer le volume de solution épuisée à remplacer chaque jour par un volume égal de liquide cuivrique contenant 480 kilog. de cuivre.

Résidu de la lixiviation. On obtiendra, comme résidu de

Digitized by Google

la lixiviation, 35 p. c. environ du poids de la matte crue, c'est-à-dire 0,35 × 1492 = 594 kilog., qui seront ajoutés à la charge du four à manche avec le minerai crû.

Il faut compter que ce résidu retient les 0,10 du cuivre de la matte, c'est-à-dire 48 kilog. correspondant à 0,67 p. c. de cuivre sur le poids total (7128 kilog.) de minerai consommé par jour.

Quantité d'acide sulfurique produite. Tout le soufre est recueilli, ou à peu près. 100 kilog. du soufre de la matte donneront environ 350 kilog. d'acide sulfurique à 50°. Les 40 p. c. de soufre contenus dans les 2780 kilog. de matte employés par jour correspondent à une production totale de 3800 kilog. d'acide à 50°. On pourra donc en livrer au commerce 3800 — 1200 = 2600 kilog.

Extraction du cuivre des eaux vitrioliques. La solution chargée de sulfate ferreux à 27° B^{é}, retirée chaque jour de la circulation, contient encore une quantité de cuivre que nous pouvons évaluer à 4 p. c. de la teneur primitive, soit sur 480 kilog., environ 19 kilog. Pour extraire ces 19 kilog. de cuivre avant la cristallisation du vitriol vert, on soumettra cette solution à l'électrolyse, avec des anodes en pyrite de fer ou en déchet de fer métallique, *en supprimant la circulation.* Le cuivre déposé, manquant de cohésion, sera fondu.

Extraction du vitriol vert. Les eaux-mères vitrioliques seront passées ensuite aux appareils de cristallisation. Si l'on suppose que les deux tiers du fer restent dans les résidus lessivés et sont scorifiés à la refonte, on recueillera le vitriol vert correspondant à 278 kilog. de fer, c'est-à-dire environ 1370 kilog.

Force dépensée. La puissance électrique de 400 × 100 = 40000 watts correspond, en comptant sur un rendement mécanique de 0,80, à une force effective de 54 chev.-v. ; chiffre correspondant à 68 chev.-v., par tonne de cuivre. Remarquons toutefois que les conditions du problème sont défavorables au point de vue du travail à dépenser. En effet, la matte contient

Digitized by Google

une forte proportion de fer et nous nous sommes imposé de réaliser la condition du travail électrolytique maximum. En plaçant la dynamo dans d'autres conditions de marche, on pourrait, même pour ce minerai, abaisser ce chiffre notablement. Le poids du métal immobilisé serait alors plus considérable.

Capital nécessaire.

Terrain, 1 hectare		fr. 50 000 00
Machine à vapeur de 55 à 60 chevaux, avec générateurs.		20 000 00
100 bassins d'électrolyse, à 150 fr.		15 000 00
4 bassins de lixiviation, à 350 fr.		1 400 00
Dynamo		12 000 00
Conducteurs		15 000 00
Four à manche passant 10 tonnes par jour		5 000 00
Ventilateur		3 000 00
Broyeur passant 10 tonnes par jour.		4 000 00
Four de grillage		4 000 00
Fabrique d'acide sulfurique, 2000 m. cub. à 40 fr.		80 000 00
Appareils pour la cristallisation du sulfate de fer		6 000 00
Hangars divers		40 000 00
Canalisation, pompes, etc.		15 000 00
Capital employé à la construction		270 400 00
Métal immobilisé dans les bassins :		
56 tonnes dans la matte (1)	58 800 00	
15 » » les cathodes	39 375 00	
		98 175 00
Fonds de roulement		100 000 00
Capital		468 875 00

Frais d'extraction.

Frais de fusion par 24 heures, pour un haut-fourneau passant 10 tonnes de minerai.

Coke, 1500 kilog. à 25 fr.	fr. 37 50
Main-d'œuvre et surveillance	45 00
Outils et réparations à la forge	10 00
Déchet.	15 00
Total	fr. 107 50

ou 10fr.,75 par tonne de minerai.

(1) Ce prix est établi en comptant comme prix de base le Chili-barre à 1725 francs.

Digitized by Google

Frais de concassage et de grillage par 24 heures, pour un réverbère passant 10 tonnes de matte.

Concassage	fr.	8 00
Charbon 1200 kilog., à 18 fr. la tonne		21 60
Main-d'œuvre, 6 journées		18 00
Outils et divers		4 00
Total	fr.	51 60

ou 5 fr. 16 c. par tonne de matte.

Frais de lixiviation par jour, pour une installation passant 2 tonnes de matte grillée.

Charbon pour la vapeur, 100 kilog. à 15 fr. la tonne	fr.	1 50
Main-d'œuvre, 4 ouvriers		12 00
Ustensiles et divers		1 00
Total	fr.	14 50

ou 7fr.,25par tonne de matte soumise au grillage.

Frais d'électrolyse par 24 heures.

Charbon, 2 kil. par cheval-heure, ou 2640 kil. à 15 fr.	fr.	39 60
1 mécanicien		5 00
1 chauffeur		4 00
1 aide		3 00
4 manœuvres		12 00
Réparation aux collecteurs de la dynamo		5 00
Ustensiles et divers		2 00
Total	fr.	70 60

pour 800 kilog. de cuivre électrolytique.

Frais de fabrication de l'acide sulfurique.

Actuellement, le prix de revient moyen de l'acide sulfurique à 60° pour la Belgique peut s'établir comme suit :

Pyrite, 660 kilog. à 23 fr.	fr.	15 00
Nitrate de soude, 15k,5 à 30 fr.		4 65
Charbon, 300 kilog. à 18 fr.		5 40
Main-d'œuvre, à 3 fr. la journée		4 00
Acide à 60°, 15 kilog. à 3,366		0 50
Entretien des immeubles		5 00
Frais généraux		1 00
Amortissement		0 50
		36 00
A déduire :		
Sulfate de potasse, à 12k,3 à 4 fr.		0 50
		35 50

ou 3fr ,55 par 100 kilog.

Digitized by Google

En défalquant de ce prix de revient les 15 fr. consacrés à l'achat de la pyrite et les trois derniers postes, il resterait 14 fr. par tonne d'acide à 60°, ce qui correspond à peu près à 13fr.,82 *par tonne d'acide à* 50°.

Frais de fabrication du sulfate de fer par tonne.

Charbon, 500 kilog. à 18 fr.	fr.	9 00
Main-d'œuvre		10 00
Ustensiles et divers, y compris les sacs		6 00
Total	fr.	25 00

D'après ce qui précède. les frais de fabrication pour la production quotidienne de 800 kil. de cuivre, s'établissent comme :

Fusion de 7128 kilog. de minerai.	fr.	76 62
Concassage et grillage de 1492 kilog. de matte et résidu .		7 70
Fabrication de 3800 kilog. d'acide sulfurique à 50° . .		52 51
» de 1370 kilog. de sulfate de fer . . .		34 25
Lixiviation de la matte grillée correspondante à 1492 kilog. avant grillage		10 75
Electrolyse		70 60
Frais généraux et entretien.		50 00
Intérêt à 5 p. c. sur le capital 468 875 fr.		72 50
Amortissement des constructions à 5 p. c.		6 67
» des appareils à 10 p. c.		53 45
Total	fr.	505 05

A déduire :			
2600 kilog. d'acide sulfurique à 5 fr. . .	fr.	117 00	
1370 kilog. de sulfate de fer à 5 fr. . .		68 50	
			185 50
		fr.	319 45

pour 800 kilog. de cuivre, c'est-à-dire 399fr,30 *par tonne de cuivre et* 47fr.,91 *par tonne de minerai.*

Observation. Il est à peine besoin de faire remarquer que ces frais de fabrication ne sont exacts que dans les conditions du problème; mais le détail permet de les établir dans chaque cas particulier. D'une part, un débouché nul ou insuffisant pour l'acide sulfurique et le sulfate de fer les augmenterait notablement; d'autre part, l'emploi des forces naturelles amènerait une réduction de 30 fr. par tonne de métal ou d'environ 3fr.,35 par tonne de minerai. Et d'ailleurs, outre que nos calculs sont faits sur des bases très larges, la production de 800 kilog. par jour est trop faible. En la doublant, on réduirait le capital

Digitized by Google

d'installation, les frais généraux, les frais d'entretien, etc. par tonne de métal, ce qui amènerait encore une diminution notable, que l'on peut à coup sûr évaluer à 25 fr. par tonne de cuivre, ou à 2fr.80 par tonne de minerai. Les frais tomberaient ainsi à 375 fr. environ par tonne de cuivre, dans le cas où la force serait fournie par la vapeur et à 345 fr., dans le cas de moteurs hydrauliques.

271. Conclusion. Cette étude montre la possibilité de traiter, par le procédé Marchese, même des minerais pauvres. Dans le cas où ces minerais contiennent quelque peu de métal précieux, la supériorité de cette méthode est évidente.

Le traitement Marchese, installé depuis en grand à Pont-St-Martin, a été abandonné, mais des renseignements pris à la source nous permettent de supposer que les difficultés qui l'ont fait abandonner, pour le remplacer par les méthodes ordinaires et un raffinage électrolytique, doivent surtout être attribuées à certains détails de fabrication mal soignés.

L'emploi d'acide sulfurique impur, contenant de l'acide sulfureux, donnait un mauvais dépôt. Les anodes employées, du poids énorme de 2000 kilog., alors qu'on aurait dû se limiter à 700 kilog., ont bientôt rendu le cycle des opérations impossible, en amenant un excès toujours croissant de matérieux intermédiaires incomplètement travaillés, tandis que les anodes fraiches manquaient.

Dans ces conditions, le travail des bassins n'était pas approprié au minerai traité et le procédé a été abandonné sans qu'aucun reproche pût être fait au principe.

M. Marchese va prochainement installer sa méthode en Amérique.

TRAITEMENT DES MINERAIS DE CUIVRE.
PROCÉDÉ SIEMENS ET HALSKE.

272. Description du procédé Siemens & Halske. Les anodes, formées de tiges de charbon, sont séparées des cathodes en cuivre par un diaphragme poreux.

Digitized by Google

La solution de sulfate de cuivre et de fer, contenant de l'acide sulfurique libre, est amenée lentement au-dessus du voltamètre contre la cathode, où elle s'appauvrit en cuivre, en même temps que le sulfate ferrique est partiellement réduit en sulfate ferreux. Le liquide arrive alors par le dessous contre l'anode, en même temps qu'il absorbe l'oxygène électrolytique et se convertit en partie en sulfate ferrique. Celui-ci a la propriété de convertir en sulfate les sulfures cuivreux et cuivrique, et l'oxyde de cuivre.

On restitue au liquide le sulfate de cuivre en grillant des pyrites cuivreuses à basse température, de façon à produire surtout du sulfure cuivreux et du sulfate cuivrique et à transformer le fer en oxyde le plus complètement possible.

Le produit grillé est alors lavé méthodiquement dans une série d'auges, avec le liquide peroxydé venant des cuves électrolytiques. Pendant ce lavage, le sulfate ferrique acide attaque et dissout le sulfure cuivreux, le convertit en sulfate et est lui-même réduit en sulfate ferreux.

Les réactions suivantes se passent pendant le traitement :

ÉLECTROLYSE :

$$xH_2SO_4 + 2CuSO_4 + 4FeSO_4 = 2Cu + 2Fe(SO_4)_3 + xH_2SO_4$$

LESSIVAGE :

$$xH_2SO_4 + Cu_2S + 2Fe_2(SO_4)_3 = 2CuSO_4 + 4FeSO_4 + S + xH_2SO_4$$

$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + CuSO_4 + H_4O$$

$$3Cu \times Fe_2(SO_4)_3 = 3CuSO_4 + Fe_2O_3$$

$$CuO + 2FeSO_4 + H_2O = CuSO_4 + (Fe_2O_3 + SO_3) + H_2$$

Le procédé est, en somme, basé sur le fait que les sels ferreux en contact avec l'anode empêchent la polarisation en absorbant l'oxygène et se peroxydant. La solution renouvelée ne contenant que peu de sels ferriques, la réduction du sulfate ferrique à la cathode ne consomme qu'une quantité d'énergie négligeable.

Comme il y a plusieurs bains en série, les choses sont dis-

Digitized by Google

posées pour que le liquide nouveau passe d'abord par tous les compartiments à cathodes, puis par tous ceux à anodes et finalement dans les auges de lixiviation. Les voltamètres sont, pour cela, disposés convenablement en cascade.

Nous croyons inutile de refaire pour le procédé Siemens l'étude que nous avons faite pour le procédé Marchese ; il suffirait de tenir compte dans le premier procédé des différences dans les conditions du travail, qu'il présente avec le second.

TRAITEMENT DES MINERAIS DE ZINC GRILLÉS ; PROCÉDÉ WATT.

273. Description du procédé Watt. M. Watt propose, pour traiter les minerais de zinc, un moyen connu, mais qu'il n'a pas appliqué jusqu'ici en grand, à notre connaissance.

Voici quelles seraient, d'après lui, les meilleures conditions de l'électrolyse :

Préparation du bain. Le minerai oxydé (carbonate calciné ou blende grillée) est dissous dans un des liquides suivants :

Acide acétique à 15 p. c. d'acide.	2 parties.
Eau	1 »
Acide sulfurique	1 partie.
Eau	6 »

On peut employer un mélange des deux.

Pour maintenir la saturation normale de la solution et empêcher la polarisation par suite d'un excès d'acide acétique libre, il faut ajouter du liquide neutre ou presque neutre et retirer une quantité égale de liquide épuisé.

M. Watt y arrive par un système de circulation continue ; le liquide épuisé est rendu à sa densité primitive dans des réservoirs spéciaux et envoyé de nouveau dans les cuves.

Constantes du courant.

Force électromotrice moyenne mesurée .	$2^{\text{volts}},19$
Intensité du courant . .	5 ampères par mètre carré
Différence de potentiels aux anodes.	4 volts par bain

Digitized by Google

Distance entre les anodes et les cathodes . . $0^m,057$
Dépôt par ampère-heure . . . . . $1^{gr},20$
Rendement 0,90

Prix de l'installation. L'atelier coûterait 500 000 fr. pour une production annuelle de 2600 tonnes de zinc.

Personnel. 36 ouvriers dont 10 manœuvres.

274. Prix de revient comparatifs. M. Watt établit ainsi les prix de revient suivant le mode ordinaire et le mode électrolytique, pour une production de 50 tonnes de zinc métallique :

Procédé ordinaire		*Procédé électrolytique*	
118 t. de minerai à 50 p. c., d'un rendement pratique de 42,5 p. c. . . . . fr.	17 700	100 t. de minerai . . fr.	15 100
Manipulations, main-d'œuvre; 60 fr. la t.	3 000	Broyage et calcination	210
Charbon 200 t. à 20 fr.	4 000	Combustible pour ces deux opérations 96 t. à 20 fr.	1 920
Coke 30 t. à 25 fr. .	750	Directeur, employés, électricien, acide .	150
Cornues et réparations	500	Charbon consommé pr la production du courant	4 820
Entretien, direction et divers	1 000	Divers.	500
Total	26 950	Total	24 265

La différence, en faveur du traitement électrolytique, serait ainsi 34 fr. par tonne environ.

Mais il faut en rabattre; en effet, pour ne nous arrêter que sur deux points, disons que les usines à zinc bien dirigées marchent actuellement avec un écart de 5 unités pour des minerais à 50 p. c., ce qui réduit la consommation de minerai à 112 t. au lieu de 118.

D'un autre côté, l'emploi des fours à gaz, que l'on perfectionne de plus en plus, permettra de compter sur une consommation de 125 t. de charbon au lieu de 200.

En tenant compte de ces deux réductions, le total devient pour le traitement ordinaire, 24 400 fr. au lieu de 26 950 par 50 t. de zinc métallique.

Digitized by Google

La différence avec le traitement Watt est ainsi ramenée de 34 fr. à 2fr.,70 par tonne de zinc [Voir la conclusion § 276].

TRAITEMENT DES SULFURES DE ZINC PAR ANODES SOLUBLES.

275. Avenir du procédé. La méthode d'électrolysation avec anodes en sulfure l'emporte [§§ 248 à 251] au point de vue de la force nécessaire. En se reportant au tableau § 206, on voit que le zinc est le plus électropositif des métaux que l'on rencontre dans les sulfures naturels; nul doute que l'on puisse arriver ainsi à obtenir du zinc bien plus pur que par l'électrolyse des solutions zinciques. Dans le premier cas, en effet, le zinc doit théoriquement se précipiter le premier, si l'on prend les précations nécessaires; tandis que dans le second cas, le zinc ne se précipite que sous une force électromotrice par laquelle tous les autres métaux sont précipités en même temps que lui. C'est là encore une supériorité, en ce qui concerne les minerais de zinc, de la méthode d'électrolysation avec anodes en sulfures.

Quant à l'extraction du soufre qui, vu sa dissémination dans les résidus, devrait être utilisé sur place, et qui d'ailleurs, dans le cas actuel, devrait être transformé pour la majeure partie peut être, en acide sulfurique devant servir à la formation de la solution, elle ne parait pas être un avantage décisif.

On peut espérer une réduction du déchet, mais, en tenant compte du zinc qui restera dans les résidus de lixiviation et dans les eaux-mères que l'on fera sortir définitivement de la circulation d'une façon continue, cette réduction sera-t-elle suffisante pour faire préférer la méthode électrolytique à la méthode ordinaire? Il est permis d'en douter, d'autant plus que sa mise en pratique peut montrer des difficultés imprévues.

Pour les minerais de zinc argentifères, dans lesquels le zinc serait l'accessoire, l'avantage pourra être en sa faveur; mais

Digitized by Google

la fabrication des anodes avec des minerais contenant une assez forte proportion de gangues et un métal aussi oxydable que le zinc restera toujours un problème difficile. La gangue, l'oxyde et le sulfate interposés rendront la masse anodale peu conductrice. Le fer, presque toujours dans les blendes en notable quantité, passerait dans le bain et se précipiterait en partie à l'état d'oxyde ferrique, grâce à l'oxygène libéré à l'anode. D'autre part, le sulfate ferreux pourra donner naissance à un dégagement d'hydrogène à la cathode. De là, excès de force et métal pulvérulent. Pour éviter ces inconvénients, il faudra donc produire une circulation continue du liquide des bacs et, pendant son passage d'un bassin à l'autre, en éliminer le fer par la chaux ou l'oxyde de zinc. La nécessité de ces manipulations supplémentaires et la difficulté d'obtenir des anodes suffisamment conductrices, sont des inconvénients sérieux.

276. Conclusion. Si l'on fait entrer en ligne de compte les déboires qui attendent les exploitants d'une industrie nouvelle et la valeur considérable du matériel des usines actuelles, on comprendra facilement que, dans l'état présent, celles-ci n'ont pas intérêt à changer leur manière de travailler.

Quant à ceux qui tenteraient de créer de nouveaux centres de production, outre les difficultés imprévues qui les attendent, ils auraient à compter avec des facteurs contre lesquels la théorie est impuissante. Parmi ces facteurs il faut citer en première ligne, pour la production, la difficulté de se procurer des minerais de zinc, quand on n'est pas client connu de longue date et, pour la vente, la notoriété dont jouissent les marques connues, qui seraient longtemps encore préférées.

En résumé, il semble que les procédés électrolytiques ne sont pas mûrs pour la métallurgie du zinc, pas plus que pour celle du plomb [§ 278], surtout en ce qui regarde les minerais ordinaires non argentifères.

Digitized by Google

TRAITEMENT DES MINERAIS DE PLOMB SULFURÉ RICHES ; PROCÉDÉ DIRECT.

277. Principe de la méthode. L'oxyde de plomb est trop difficile à dissoudre et, d'ailleurs, ses dissolvants sont trop coûteux pour qu'on puisse envisager la possibilité d'électrolyser économiquement les galènes grillées.

Le seul traitement qui paraît possible à première vue est l'électrolyse d'une solution avec anodes en galène [§ 243].

278. Prix de revient comparatifs; conclusion. Les frais de traitement, par tonne de galène à 80 p. c. de plomb, par la méthode ordinaire, peuvent s'évaluer comme suit :

Charbon, 870 kilog. à 20 fr.	17 40
Main-d'œuvre.	10 00
Divers	4 50
	31fr.90

Par la méthode électrolytique, si la force motrice est fournie par la vapeur, on consommera [§ 253] :

1200 kilog. de charbon à 20 fr. . . 14fr.,00

En tenant compte de l'économie réalisée par la diminution du déchet, que l'on peut estimer à 2 unités ou à 7 fr. environ par tonne de minerai, on pourra, pour arriver aux mêmes frais de traitement, dépenser par la méthode électrolytique, 14fr.,90 de frais de grillage, lixiviation, main-d'œuvre et divers.

On voit aisément que l'avantage du procédé ordinaire sur le procédé nouveau croit avec le prix du charbon.

Le traitement électrolytique de la galène n'a pas été essayé en grand jusqu'aujourd'hui. Il est difficile de prévoir l'avenir qui lui est réservé, attendu que l'exploitation du procédé électrolytique peut présenter des difficultés impossible à prévoir, notamment pour la formation du bain et pour la préparation des anodes suffisamment homogènes et conductrices. La formation du bain est un autre point délicat.

Digitized by Google

CHAPITRE IV.

Traitements électrolytiques par voie ignée.

279. Avantages de l'électrolyse par voie ignée. Pour le traitement des minerais, l'électrolyse par voie ignée devra en général être préférée; outre que la consommation d'énergie y est moindre que dans les méthodes par voie humide, on obtient plus facilement une marche régulière, même avec une surveillance moins rigoureuse; la densité du courant peut être très forte, les réactions se passent dans un moindre espace et au moyen d'une installation moins encombrante.

Les recherches faites dans ces derniers temps et les résultats auxquels elles ont conduit semblent promettre un grand avenir aux procédés électrolytiques par voie ignée. Ce mode n'a été appliqué jusqu'ici qu'à l'extraction du magnésium et de l'aluminium.

EXTRACTION DU MAGNÉSIUM ; PROCÉDÉ GRAETZEL.

280. Description du procédé Graetzel. Le creuset de réduction est à peu près semblable à celui qui sert à l'obtention de l'aluminium [§ 242]. On y traite de la carnallite. Le procédé est exploité par l'« *Aluminium und Magnesium fabrik* » à Hemelingen (Brême). Nous n'avons pu nous procurer les détails de la fabrication.

281. Résultats obtenus. Les prix de revient seraient, suivant les prix des charbons :

Pour le magnésium . . .	12 à 16 fr.	le kilog.
Pour l'aluminium	10 à 14 »	»

Les échantillons des deux métaux, fabriqués par le procédé

Digitized by Google

Graetzel, qui sont en notre possession ont la composition suivante :

	Magnésium	Aluminium
Résidu	0	0,60
Silicium	»	0,40
Fer	traces	1,40
Aluminium	0,30	97,46
Magnésium	99,50	
	99,80	99,80

EXTRACTION DE L'ALUMINIUM; PROCÉDÉ KLEINER.

282. Description du procédé Kleiner. M. Kleiner a cherché, dans la construction du creuset, à favoriser la formation du culot de métal autour du charbon négatif, tout en diminuant l'usure du positif.

Un creuset en fer est revêtu de bauxite en poudre, comprimée par pression hydraulique. Un charbon vertical servant de cathode est passé par le fond du creuset. La cryolithe sèche pulvérisée est alors chargée jusqu'à ce que la cathode soit recouverte. Un charbon vertical maintenu dans un étau et qui doit servir d'anode temporaire, est abaissé et amené en contact avec la cathode. Le courant lancé a 80 à 100 volts et 60 à 80 ampères. L'arc, qui jaillit aussitôt que l'anode est un peu relevée, cesse quand l'écartement des deux charbons s'est accru et le courant passe à travers la cryolithe fondue. A mesure que la poudre se fond, on en ajoute de nouvelles quantités tandis qu'on relève de plus en plus l'anode temporaire.

Des cylindres horizontaux en charbon pur, formés chacun de deux pièces rapportées, attachés à des oreilles traversant les parois du creuset et au même niveau que la tête de la cathode, forment l'anode permanente. Ils sont protégés, par une couche d'alumine en poudre, contre l'action corrosive de la cryolithe fondue qui les recouvre bientôt. Au bout de dix minutes, quand les anodes cylindriquess sont noyées dans le liquide, on retire l'anode temporaire et la force électromotrice

Digitized by Google

est réduite à 50 volts. On maintient la masse en fusion tranquille pendant 3 à 6 heures. Si la cryolithe est bien sèche, il ne se dégage ni fluor ni acide fluorhydrique.

Le métal se sépare à la cathode sous forme de petits globules, qui grossissent de plus en plus jusqu'à atteindre quelques centimètres de diamètre; ils tombent alors au fond. A la fin de l'opération, le résidu fondu est refroidi, concassé, lavé et séparé ainsi du métal. La partie soluble est du fluorure de sodium, que l'on convertit en soude caustique et la partie insoluble, non réduite, est de la cryolithe à retraiter.

Il faut au moins deux opérations pour extraire tout le métal de la cryolithe. Le fluorure de sodium, qui domine après une première électrolyse, empêcherait la séparation du reste du métal et doit d'abord être enlevé par lavage.

283. Résultats obtenus. Dans un essai fait par le Dr Hopkinson avec un courant moyen de 100amp.,2, un potentiel moyen de 57v.,43, durant 2 heures 58 minutes, la quantité d'aluminium séparé a été de 60 gr., ce qui correspond à environ 3 gr. par cheval-heure. Ce faible rendement est dû au chauffage, qui se fait uniquement par le courant.

La consommation de charbon d'électrodes est de 2 à 6,5 pour 1000 d'aluminium.

Un creuset peut supporter jusque 300 opérations, parce qu'il n'est pas chauffé extérieurement.

L'aluminium obtenu contient jusque 98 p. c. de métal.

284. Conclusion. Le procédé Kleiner doit être perfectionné pour devenir pratique. La consommation de charbon et la main-d'œuvre y sont trop élevés [comparer avec les chiffres du § 299]. On doit pouvoir arriver à régénérer le bain et à rendre l'opération continue. Il n'y a pas lieu, pour toutes ces raisons, d'étudier en détail un atelier travaillant par le procédé Kleiner. Nous réservons cette étude pour le procédé Minet [§ 285].

Digitized by Google

Le procédé Kleiner a été essayé en grand à Tyldesley (Manchester) par « *The Aluminium Syndicate* » de Londres.

EXTRACTION DE L'ALUMINIUM ; PROCÉDÉ MINET.

285. Creuset-voltamètre. Si l'on en excepte le charbon aggloméré, qui donne une cuve généralement peu conductrice, peu homogène et dans laquelle se déterminent facilement des fissures, aucune substance ne résiste à l'action corrosive du fluor et des fluorures fondus. M. Minet tourne ingénieusement la difficulté en faisant du vase, simple chaudron en fonte, une cathode supplémentaire qui reçoit, par une dérivation, 0,20 du courant total.

La fig. 10 représente la cuve en fonte, établie en dérivation, qui a servi à M. Minet pour faire toutes ses expériences scientifiques et pour produire industriellement de l'aluminium pendant les années 1887, 88, 89 et 90.

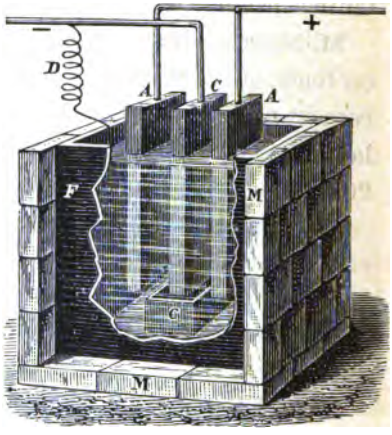


Fig. 10.

Grâce à cet artifice, les parois intérieures de la cuve sont continuellement recouvertes d'une mince couche d'aluminium, qui empêche tout contact entre le métal de la cuve et les produits fondus. En réglant convenablement la résistance du shunt, on pourrait même arriver à marcher dans de bonnes conditions sans provoquer la formation d'un dépôt sensible. On établirait ainsi un équilibre exact entre la tendance du fer à se dissoudre et celle de l'aluminium à se déposer (*balance électrolytique*). On conçoit toutefois qu'un équilibre rigoureux soit difficile à maintenir. Ce ne serait

Digitized by Google

qu'au prix d'une surveillance incessante. Aussi est-il préférable de sacrifier une petite partie de l'aluminium libéré. C'est là, au surplus, le seul moyen d'éviter le passage du fer dans le bain à l'état de fluorure et la libération du fer de ce sel, qui rendrait impur le dépôt d'aluminium. Actuellement, le métal précipité ne contiendrait que 0,002 à 0,005 de fer, bien que le fluorure de fer exige, pour se décomposer, un moindre nombre de calories que le fluorure d'aluminium ; ce qui prouve que le chaudron en fonte est attaqué aussi peu que possible.

Le vase en fonte est d'autre part protégé, par un revêtement en maçonnerie, contre le feu de coke qui le porte au rouge. Le foyer extérieur n'a guère pour mission que d'éviter le refroidissement par l'air extérieur ; le courant suffit à maintenir le bain fluide.

M. Minet a réussi à opérer dans un appareil dont la cuve en fonte, qui sert dans ce cas de cathode, est garnie intérieurement de charbon aggloméré, très dense, bon conducteur de la chaleur et de l'électricité, résistant à l'action du bain durant 20 à 30 jours sans éprouver aucune fissure.

L'aluminium s'écoule le long des parois en charbon, au fur et à mesure de sa formation et se rassemble au fond du creuset, d'où il est extrait par un trou de coulée.

La cuve-cathode donne *industriellement* des résultats supérieurs à ceux de la cuve en dérivation [§ 299].

286. Electrodes. Les électrodes sont en charbon aggloméré analogue au charbon à lumière. Sous la cathode, se trouve disposé un creuset qui reçoit le métal à mesure qu'il s'écoule du charbon négatif.

287. Dimensions du creuset. Le vase d'électrolyse a la forme d'un parallélipipède, dont les arêtes ont $0^m,20$ à $0^m,40$ de longueur, selon la valeur de l'intensité du courant. Celle-ci a varié de 89 à 1430 ampères dans les essais. Pour les grandes intensités, l'anode est doublée et on lui donne des dimensions telles que la résistance du bain est toujours inver-

Digitized by Google

sement proportionnelle à l'intensité maxima du courant qui traverse la cuve.

288. Composition du bain ; sa régénération. Le bain est un mélange dont la composition est donnée par la formule :

$$6NaCl + Al_2Fl_6,3NaFl.$$

Point de fusion : 675°.

Point d'émission de vapeur : 1035°.

Densité à 820° : 1,76.

Conductibilité électrique à 820° : 3,1.

La conductibilité électrique en fonction de la température se calcule par la formule établie par M. Pointcarré [§ 12], qui, pour ce cas particulier, a la valeur suivante :

$$C_t = 3,1[1 + 0,0022(t - 870)].$$

Masse du bain : 20 kilog. pour un courant de 1200 ampères.

La composition du bain est maintenue constante par des additions de fluorure d'aluminium, lequel a l'avantage de ne pas apporter de sodium, ou d'un mélange formé de :

Alumine en partie desséchée	$6[Al_2O_3,2H_2O] = 832,8$
Fluorure double	$Al_2Fl_6,6NaFl = 420,8$
Oxyfluorure	$Al_2Fl_6,3Al_2O_3 = 476,8$

Ce mode d'alimentation régénère les $\frac{2}{5}$ du fluor libéré au pôle. L'alumine, en effet, forme en partie un oxyfluorure soluble dans le bain et se décompose partiellement d'après la formule :

$$Al_2O_3 + Fl_6 = Al_2Fl_6 + O_3.$$

Le niveau du bain est maintenu à la même hauteur par l'introduction du mélange de sel marin et de fluorure double aux proportions données plus haut. L'addition d'oxyfluorure d'aluminium, qui n'apporte pas de sodium, empêche constamment la réduction de ce dernier métal.

289. Intensité du courant. L'intensité du courant, pour les dimensions de la cuve données plus haut, a varié, suivant ces dimensions, de 89 à 1430 ampères.

290. Densité du courant. Elle peut atteindre 250 fois

Digitized by Google

celle des dissolutions aqueuses du cuivre. On a pu faire passer $2^{amp.},5$ par centimètre carré, tandis que dans l'électrolyse ordinaire des sels de cuivre, elle ne dépasse pas $0^{amp.},01$ si l'on veut obtenir un bon dépôt. La densité du courant dans un électrolyte fondu, grâce à la libération du métal à l'*état liquide*, paraît n'avoir d'autre limite que celle pour laquelle les électrodes commencent à se détériorer sensiblement. On la maintient toutefois à 1 ampère aux anodes et 3 ampères à la cathode, en vue d'obtenir une marche régulière.

291. Relation entre les constantes du courant et celles de l'électrolyte. Appelons :

ε la différence de potentiels aux électrodes,

e la force électromotrice de décomposition,

ρ la résistance de l'électrolyte en négligeant celle des électrodes,

i l'intensité et δ la densité du courant.

M. Minet distingue deux cas :

A. Les sels qui composent le bain sont chimiquement purs.

Première période, comprise entre la densité du courant aux électrodes égale à zéro, et celle pour laquelle la force électromotrice de polarisation a la même valeur que la force électromotrice de décomposition de l'électrolyte considéré.

Pour les points les plus bas, la différence de potentiel s'exprime, la température restant constante, par la formule :

$$\varepsilon = ki.$$

Vers la densité limite, la valeur de la différence de potentiels ne peut se calculer par une expression simple.

Pour une température de 870°, le maximum de la densité du courant aux électrodes, correspondant à la première partie de l'électrolyse du bain étudié, oscille entre $0^{amp.},02$ et $0^{amp.},03$.

Deuxième période. A partir du moment où la force électromotrice de polarisation est égale à la force électromotrice de décomposition, jusqu'à une densité de courant au pôle positif

Digitized by Google

qui, pour le bain au fluorure, atteint 1 ampère, la différence de potentiels s'exprime par la relation :

$$\varepsilon = e + \rho i.$$

Troisième période. Pour des densités de courant supérieures à 1 ampère, la valeur de la différence de potentiels ne peut plus se calculer en fonction de l'intensité par une expression simple. Elle atteint rapidement une quantité voisine de celle d'un arc électrique, soit 30 à 40 volts.

B. L'ÉLECTROLYTE CONTIENT DES SELS ÉTRANGERS, DE FER ET DE SILICIUM.

Quand on maintient dans certaines limites la densité du courant au pôle positif, ces sels se décomposent suivant la loi de Sprague. Voici les nombres obtenus sur un bain où les sels de fer et de silicium ont été successivement éliminés .

Température 810° (sels de fer) $e = 0,75$; $\rho = 0,0093$.			Température 840° (sels de silicium) $e = 1,37$; $\rho = 0,0089$.			Température 870° (sels d'aluminium) $e = 2,15$; $\rho = 0,0085$.		
	ε (volts)			ε (volts)			ε (volts)	
i (amp.)	mesur.	calcul.	i (amp.)	mes.	calc.	i (amp.)	mes.	calc.
75	1,45	1,45	65	1,95	1,95	100	3,00	3,75
147,5	2,20	2,11	137,5	2,65	2,61	130	3,28	3,00
225	2,85	2,85	217,5	3,35	3,31	187,5	3.75	3,25

Il est à remarquer que, dans ces dernières expériences, la résistance ρ de l'électrolyte est restée constante, la composition du bain au fluorure d'aluminium étant celle indiquée en commençant ; les sels de fer et de silicium y étaient peu abondants.

292. Force électromotrice minima de l'électrolyte. Comme nous l'avons dit [§ 256], on peut admettre, comme chaleur de formation du fluorure d'aluminium, $73^{cal.},3$ correspondant à $3^{volts},19$. En réalité, l'électrolyse a lieu sous une force électromotrice moindre. Cela tient en partie à la présence dans le bain d'une assez grande quantité de chlorure d'aluminium, provenant de la réaction du fluorure d'alu-

Digitized by Google

minium sur le chlorure de sodium et dont la chaleur de formation est $53^{c},6$ ou $2^{volts},33$. D'autre part, l'alumine anhydre a une chaleur de formation de $392^{cal.},6$ par gramme-atome (55 gr.) ou $65^{c},4$ par équivalent, ce qui correspondrait à $2^{volts},84$. Nous comptons la chaleur de formation de l'alumine anhydre et non celle de l'hydrate, qui se trouve déshydraté au moment de l'électrolyse. Les deux chiffres sont d'ailleurs très rapprochés. Quoi qu'il en soit de ces hypothèses, la force électromotrice de polarisation du bain oscille entre 2 volts et $2^{v},3$ et baisse un peu à mesure que la température s'élève.

293. Température du bain. Elle a varié du rouge naissant (520°) au blanc éblouissant (1500°); le plus souvent on opère entre 900° et 1000°. La fluidité est parfaite. On aperçoit le fond du bain sous une couche d'électrolyte de $0^{m},35$. La température était appréciée, au début, par la teinte de l'électrolyte fondu. Depuis le mois de Mai 1890, on fait usage à Creil du couple thermoélectrique de M. Le Châtelier.

294. Contrôle du bain et dosages. Pour assurer l'égale composition du bain nécessaire pour que l'électrolyse se fasse régulièrement, on doit en faire de fréquentes analyses. M. Minet a imaginé un mode d'analyse rapide, basé sur la solubilité du chlorure de sodium et l'insolubilité du fluorure double et de l'alumine :

Soient p le poids du bain à analyser, finement pulvérisé, et P la quantité d'eau que l'on mélange au poids p et dans laquelle se dissout le poids p' de chlorure de sodium. Lorsque la proportion q du chlorure sodique dissous ne dépasse pas $\frac{P}{10}$, sa valeur peut être déterminée par une expression mathématique simple :

$$d = a + bq = 1 + 0,75q.$$

Or, si l'on fait $P = 10p$, on a dans tous les cas l'identité

$$q = \frac{d-1}{0,75}$$

d est mesurée au moyen d'un densimètre.

Digitized by Google

La quantité p' du chlorure sodique dissous est déduite de la relation

$$\frac{p'}{q} = \frac{P}{1-q}$$

et par suite on aura : $p' = P\frac{q}{1-q}$

La quantité p'' de matières insolubles (fluorure double et oxyde) sera : $p'' = p - p'$.

La proportion de chlorure de sodium et de matières insolubles du bain sont donc finalement :

Chlorure de sodium . . . . . $q' = \frac{p'}{p}$

Fluorure double d'aluminium et de sodium $q'' = \frac{p-p'}{p}$

295. Rendement. Le rendement serait d'environ 0,60 avec des électrodes en charbon et jusque 0,82 avec des électrodes en fer.

296. Perte par volatilisation. On ne perd ainsi par 24 heures que 0,05 de la masse en fusion.

297. Pureté du métal obtenu. L'aluminium obtenu ne contiendrait que 0,2 à 0,5 p. c. de fer. Une aussi faible proportion de métal étranger ne saurait avoir un mauvais effet sur la qualité de l'aluminium ; pour les usages ordinaires, le fer communique à l'aluminium de la raideur.

298. Résultats des trois années d'expériences. Des essais en grand exécutés à Creil, durant trois années, avec des intensités différentes, mais une surface de cathode proportionnée à l'intensité, ont donné les résultats suivants :

Durée des expériences . . . . . 7 à 20 heures.
Intensité du courant. . . . . 89 à 1330 ampères.
Différence de potentiels aux électrodes 4 à 6 volts.

Voici à cet égard quelques chiffres d'expériences :

Date	Nature de la cathode	Durée de l'expérience	Intensité du courant	Diff. de potentiels aux électr.	Poids du métal déposé	Poids du métal calculé	Coefficient de rendement
7 Mai 1887	charbon	12 h.	89 amp.	5v,5	200 gr.	363 gr.	0,55
27 Janv. 1888	id.	12	110	5,0	270	449	0,60
23 Juil. 1889	id.	22	650	5,8	2430	4860	0,50
5 Déc. 1889	fer	20	800	5,8	3600	5440	0,66
20 Janv. 1890	id.	7	975	6.1	1900	2320	0,82

Digitized by Google

Dates	Nombre de jours	Heures de marche	Heures d'arrêt	Nombre de cuves	Poids du métal déposé
1888 Novembre	30	715	5	5	140 kilog.
1889 Juillet-Août	36	858	6	6	288
1890 Février-Mars	50	1190	10	4	900

Ces chiffres montrent bien la régularité de la marche et permettent de se faire une idée de la durée des creusets-voltamètres.

Poids total de métal déposé pendant l'expérience : 200 à 3600 grammes.

Poids de métal fabriqué durant les trois années :

Années	Aluminium pur	Aluminium allié
1887	500 kilog.	200 kilog.
1888	2500	1800
1889	3500	2000

299. Consommation d'énergie. Voici le relevé d'une expérience conduite avec tous les soins requis et qui peut, d'après M. Minet, être considérée comme représentant la marche normale :

Données d'un bain à la date du 11 Février 1890
(CUVE EN DÉRIVATION).

Durée d'une coulée	7 heures.
Nombre de coulées	3 »
Durée totale de la marche	21 »
Poids du métal produit par coulée (moyenne)	1750 grammes.
Poids total	5250 »
Différence de potentiels	$\varepsilon = 5^{\text{volts}},75$.
Intensité	$i = 1500$ ampères.
Force contre-électromotrice	$e = 2$ volts.
Résistance de l'électrolyte	$\rho = 0^{\text{ohm}},0025$
Température	$t = 1000°$.

Donnée de quatre bains établis en tension.

Nombre de cuves	4
Poids total du métal produit en 21 heures	21000 grammes.
Poids théorique du métal en fonction de la quantité d'électricité	41580 »
Rendement industriel	0,505

De ces données on déduit :

Digitized by Google

Puissance traversant chaque cuve : $\frac{5.75 \times 1500}{736} = 11^{\text{ch.-v.}},5$.

Energie totale dépensée durant l'opération : $11,5 \times 21 = 241^{\text{ch.-h.}},5$.

Poids de métal obtenu par cheval-heure : $\frac{5250}{241,5} = 21^{\text{gr.}},7$

Energie électrique laissée dans le bain pour libérer 1 kilog. d'aluminium : $\frac{1000}{21,7} = 46$ chevaux heures. [Voir §§ 255 et 256].

Données d'un bain à la date du 10 Décembre 1890
(CUVE-CATHODE EN FONTE RECOUVERTE INTÉRIEUREMENT DE CHARBON).

Densité du courant au pôle positif . . $0^{\text{amp.}},75$
" " " négatif . . $0^{\text{amp.}},50$
Température 920°. Durée de l'expérience 22 h.

Intensité	1500 amp.	Résist. de l'électrolyte	$0^{\text{ohm}},0017$
Quantité d'électricité.	330 amp.-h.	Différence de potentiels aux électrodes . .	$4^{\text{v.}},55$
Poids théorique . .	11220 gr.	Energie électrique en chevaux-vapeur . .	$9^{\text{ch.}},27$
Poids obtenu . . .	6500 gr.	Quantité d'énergie dépensée en chev.-h^{res}.	204 ch.-h.
Rendement	0,58		
Force électromotrice minima	2 volts.		

Poids de métal par chev.-h.-él. dépensé dans le bain. $31^{\text{gr.}},9$
Energie dépensée dans le bain par kil. d'aluminium. $31^{\text{ch.-h.}},3$

300. Application. PROPOSONS-NOUS D'INSTALLER UN ATELIER MINET CAPABLE DE FABRIQUER PAR 24 HEURES 100 KILOG. D'ALUMINIUM.

Force motrice. La consommation d'énergie électrique étant $46 \times 100 = 4600$ chevaux-heures par kilog., elle sera fournie par un moteur de

$$\frac{4600}{24} \times \frac{100}{0,65} = 295 \text{ chev.-vap.},$$

en admettant, vu la grande intensité, une perte de 0,35 dans la transmission et la dynamo.

Matières premières. D'après les derniers résultats qui nous sont communiqués par M. Minet, on consomme, pour produire 1 kilog. d'aluminium :

2 kilog d'alumine hydratée à $0^{\text{fr.}},35$	0,70
1 kilog. de cryolithe	0,75
1 kilog. d'oxyfluorure d'aluminium	0,65
Total	$2^{\text{fr.}},10$

Digitized by Google

Coût de l'installation.

Machine à vapeur de 300 chevaux avec générateurs	fr.	120 000 00
Deux dynamos	»	36 000 00
Broyeur, pulvérisateur, mélangeur, presse hydraulique, atelier d'ajustage	»	10 000 00
Fours	»	4 000 00
Divers	»	20 000 00
Bâtiments	»	25 000 00
Terrain	»	10 000 00
Fonds de roulement	»	100 000 00
Total	fr.	325 000 00

Dépenses journalières.

Matières premières	fr.	210 00
Electrodes	»	100 00
Chauffage des bains, une tonne de charbon	»	18 00
Main-d'œuvre	»	50 00
Charbon de chaufferie, 15 tonnes à 15 fr.	»	225 00
Matières de consommation	»	5 00
Réparations, y compris les balais et segments	»	50 00
Entretien de l'usine	»	15 00
Ingénieur-directeur et contre-maître	»	40 00
Intérêt	»	54 20
Amortissement	»	35 90
Divers et imprévus	»	30 00
Total	fr.	833 10

Prix de revient. L'aluminium isolé ressortirait ainsi à environ 8fr.30 le kilogramme.

Remarques. Le chiffre qui vient d'être déterminé est un maximum. En effet :

1. Les prix côtés pour les minerais devront baisser, grâce au développement de cette industrie nouvelle.

2. Avec plusieurs bains placés en tension, on pourra compter sur la perte normale de 0,20 dans la transmission ; le moteur sera ramené à 240 chev.

3. L'emploi de la cuve-cathode non dérivée, avec laquelle on consomme par kilog. de métal 31 chev.-h. au lieu de 46 [§ 299] abaisserait ce chiffre à 165.

Il est vrai que le métal serait moins pur (3 p. c. d'impuretés

Digitized by Google

environ), mais il se prêterait encore bien au martelage. D'ailleurs, en employant un minerai exempt de silice, on pourrait ainsi obtenir de l'aluminium à 1 p. c. d'impuretés seulement, dont 0,6 à 0,8 p. c. de fer.

4. M. Minet espère pouvoir marcher avec une force électromotrice de 4 volts seulement, pour laquelle le sel marin ne serait plus décomposé ; le rendement serait alors porté à 0,70 dans le cas de la cuve en dérivation.

5. Quand les choses sont disposées pour que l'aluminium se combine avec le métal de la cuve en donnant directement un alliage, le déchet, attribué à la formation d'un sous-fluorure par la combinaison du fluorure avec l'aluminium naissant, est presque totalement supprimé et laisse un rendement à peu près théorique.

6. Enfin, la substitution des forces naturelles aux moteurs à vapeur permettrait encore une économie appréciable. On peut donc espérer pouvoir obtenir prochainement l'aluminium à 6 fr. le kilog. par l'électrolyse des sels fondus [Voir aussi § 319].

Les résultats qui ont servi de base à cette étude ont été obtenus à Creil, à l'usine de MM. Bernard frères, qui ont installé une nouvelle fonderie à Saint-Michel (Savoie).

EXTRACTION DE L'ALUMINIUM. — PROCÉDÉ HALL.

301. Description du procédé Hall. Le mode de réduction appliqué par M. Hall ne diffère de celui de M. Minet que par des détails. L'étude que nous avons faite de ce dernier [§ 285] peut donc lui convenir. Nous donnerons seulement, d'après « *La Lumière électrique* » du 3 Janvier 1891, une courte description de l'usine de la « *Pittsburg Reduction C°* ».

L'atelier dispose de deux paires de dynamos Westinghouse. Les deux plus grandes, couplées en quantité, débitent 5000 ampères et 50 volts et alimentent 5 bains en série ; les deux petites, montées aussi en surface, débitent 2000 ampères et 25 volts

Digitized by Google

et desservent 2 bains. Les conducteurs en cuivre ont respecti- 40 et 20 centim. car. de section. Les cuves de réduction sont des chaudrons en fonte doublés de charbon formant cathode. Les anodes sont des baguettes de charbon.

On y opère l'électrolyse par voie ignée d'un mélange de fluorure et d'oxyde d'aluminium, comme dans le procédé Minet.

Le fluorure double est formé en poids de 169 p. de fluorure d'aluminium et de 78 p. de fluorure de calcium. La formule du sel résultant est Al^2CaFl^8.

On pourrait aussi employer, comme bain de fusion, un fluorure triple d'aluminium, de sodium et de calcium [en poids 420 p. de cryolithe + 324 p. de fluorure de calcium + 507 p. de fluorure d'aluminium].

Pour éviter que l'aluminium monte au-dessus du bain et s'y oxyde, M. Hall conseille d'abaisser la densité du bain en y ajoutant des sels légers, par exemple $\frac{2}{5}$ de son poids de fluorure double de potassium et d'aluminium. Le métal réduit se concentrerait alors au fond du bain.

Sous l'action du courant, l'alumine se décompose : le métal se dépose sur le vase et l'oxygène de l'alumine se combine avec le charbon positif, en donnant de l'acide carbonique.

Les lingots bruts sont refondus dans des creusets en graphite. Voici une analyse du métal après cet affinage :

Aluminium	98,52	Cuivre	0,03
Silicium	1,12	Plomb	0,01
Fer	0,05		

Les livres de la compagnie accusent 1 kilog. de charbon et 48 à 50 chev.-heures par kilogramme d'aluminium.

L'alumine employée est un hydrate importé d'Allemagne. On le calcine préalablement dans des fours analogues aux fours à recuire, chauffés au gaz naturel.

Le procédé Hall est exploité aussi à Patricroft (Manchester).

Digitized by Google

CHAPITRE V.

Traitements mixtes ou électrothermiques.

PROCÉDÉ COWLES.

302. Objet du procédé Cowles. Il consiste dans la réduction, par le concours du charbon et de la chaleur fournie par un courant électrique puissant, des oxydes métalliques et plus particulièrement des oxydes difficilement réductibles par les moyens ordinaires, tels que les composés oxydés de l'aluminium, du silicium, du chrome, du manganèse, du titane, du tungstène, des métaux alcalins et alcalino terreux.

Les métaux ainsi obtenus sont *alliés, dans le fourneau électrique même, à d'autres métaux usuels* avec lesquels ils forment des alliages dont les applications industrielles ont un grand avenir. C'est la caractéristique du procédé.

C'est ainsi que le fourneau électrique produit des alliages bruts tels que les suivants :

Cupro-aluminium, destiné à la fabrication des bronzes et laitons d'aluminium industriels ;

Cupro-silicium, pour les bronzes siliciés industriels ;

Cupro-manganèse, pour les bronzes au manganèse ou bronzes blancs ;

Ferro-aluminium, destinés aux fondeurs de fonte et d'acier ;

Ferro-chrôme, pour les aciers durs au chrôme, etc.

303. Matières premières. *Oxydes métalliques.* Les oxydes à traiter au fourneau électrique ne sont pas rares. On les trouve d'autant plus aisément que, pour beaucoup d'usages

Digitized by Google

industriels, leurs métaux n'exigent pas d'être obtenus à un état de grande pureté. Ainsi, le corindon est très abondant aux États-Unis, particulièrement dans la Caroline du Nord (1); il contient toujours un peu de mica, qui souille l'aluminium de silicium; mais celui-ci, en petite quantité, n'a en général guère d'inconvénient dans les alliages de l'aluminium avec le cuivre ou avec le cuivre et le zinc, employés pour la grande industrie. Les oxydes de silicium purs sont fournis par les sables lavés ou les quartz blancs. Les oxydes de manganèse riches ne contiennent que peu d'impureté.

Les oxyde de chrôme et de titane se trouvent combinés à l'oxyde de fer et conviennent parfaitement pour l'obtention des ferro-chrômes et des ferro-titane. Enfin, si l'on a en vue l'application de l'aluminium aux aciers, les corindons impurs, contenant surtout du fer oxydé, comme ceux de Naxos, peuvent convenir. Il en est de même de la bauxite; le silicium apporté par ces matières se joint à l'aluminium et donne du ferro-aluminium-silicium, qui peut être ajouté à l'acier si le dosage est bien étudié. Le rôle du silicium dans l'acier fondu est, en effet, analogue à celui de l'aluminium. Disons pourtant que l'emploi de ces oxydes impurs présente le grave inconvénient de ne pas permettre une fabrication régulière, ni l'obtention des alliages du cuivre exclusivement aluminifères, qui peuvent seuls convenir pour les usages délicats. Remarquons aussi que le ferro-aluminium a bien moins d'avenir dans la fabrication de l'acier que l'aluminium pur. Celui-ci présente, en effet, le double avantage d'apporter moins d'impuretés, puisqu'on l'ajoute en beaucoup plus faible proportion et de donner au bain toute sa chaleur de combustion par l'oxygène

(1) Les fonderies Cowles payaient en 1887 le corindon broyé à raison de 500 francs la tonne, alors que la statistique minérale officielle des Etats-Unis (Geological Survey) renseignait le prix de ce minéral en blocs à la mine, à 14,5 dollars, soit 72fr.,50 par tonne. Aussi, nul doute qu'un débouché considérable pousserait au développement de l'exploitation et à une baisse considérable du prix d'achat.

Digitized by Google

interposé, puisqu'aucune chaleur n'est absorbée par la dissociation. C'est, pour le dire en passant, une des raisons pour lesquelles l'aluminium donne au bain d'acier beaucoup plus de fluidité que le silicium, lequel n'est jamais ajouté qu'à l'état de *siliciure de fer et de manganèse.*

Métaux usuels. Pour la fabrication des alliages à base de cuivre, il est préférable de se servir de cuivre pur, tel que celui du Lac supérieur ou le cuivre électrolytique ; on est ainsi plus certain de la composition du métal final. Pour la fabrication des alliages à base de fer, on se sert le plus possible de mitraille de fer n° 3 et n° 4, tels que vieux boulons, écrous, déchets de tôles, etc. (1).

Charbon. Le charbon de bois contient, comme cendres, surtout des oxydes alcalins dont les métaux sont volatils. C'est donc, pour le fourneau électrique, un combustible précieux. L'opération en elle-même, nous l'avons expérimenté, réussit aussi bien avec le coke employé comme réductif et comme revêtement ; mais le métal obtenu est toujours plus silicieux, même si l'on se sert de coke soigneusement lavé.

304. Fourneaux électriques. A Lockport, les fours sont à travail discontinu. Chaque fourneau (fig. 11 à 13) est une fosse rectangulaire muraillée de briques réfractaires, fermée pendant la marche par un couvercle en fonte qui est enlevé pour l'introduction de la charge et pour le défournement. Ce couvercle est muni d'un ouvreau O pour la sortie du gaz.

Dans les deux petites faces opposées du four sont réservées deux ouvertures pour le passage des électrodes. Chacune de celles-ci est inclinée légèrement vers le milieu du four et formée de 7 crayons en charbon de même composition que les charbons

(1) On trouvera des analyses de métaux propres à la fabrication de ces alliages dans la monographie indiquée ci-après : « *Les alliages du cuivre* », par H. Pouthière. Paris, Gauthier-Villars ; Louvain, Peeters-Ruelens, 1889.

Digitized by Google

à lumière, de $0^m,06$ de diamètre et de $1^m,30$ de longueur. Les 7 crayons sont réunis à l'extrémité par où arrive le courant,

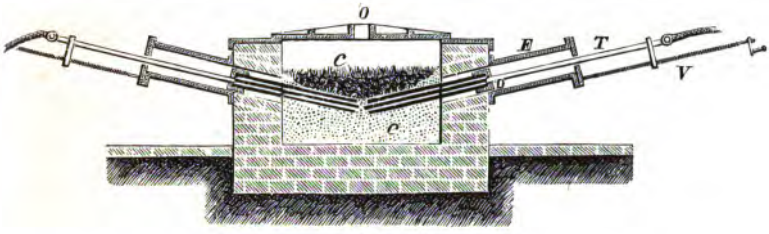


Fig. 11.

au moyen d'une douille D en cuivre coulé autour des crayons dans un moule. Cette douille établit un contact satisfaisant.

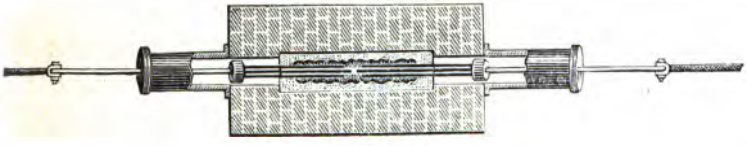


Fig. 12.

L'électrode à section étoilée, que l'on aurait avantage à fabriquer d'un seul crayon au moyen d'un outillage spécial, débouche extérieurement dans un gaine en fonte E, rapportée sur les parois du four et qui forme pour l'électrode une boite protectrice, une sorte d'étouffoir, dans lequel les crayons, chauffés au rouge à leur extrémité, sont retirés et viennent, la charge finie, se refroidir à l'abri de l'air.

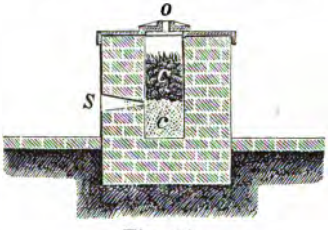


Fig. 13.

Dans la douille en cuivre est insérée une tige T du même métal, qui peut être réunie à l'un des conducteurs du courant par un assemblage à boulons.

Le fond du four est recouvert d'une épaisse couche tassée *c* de charbon de bois pilé. La charge est séparée des parois par une semblable couche, de façon qu'elle se trouve enveloppée de charbon comme dans un grand creuset brasqué.

Digitized by Google

Pour compléter la similitude, la charge, dans laquelle sont noyées les extrémités des électrodes, est recouverte de charbon de bois en morceaux C, lequel laisse un libre passage aux gaz produits, tandis que le courant fournit la température nécessaire à la dissociation. Le sol de la fonderie est dallé de ciment isolant, sur lequel les ouvriers peuvent circuler sans danger en touchant les conducteurs. Le corps humain peut d'ailleurs être traversé impunément par ce courant très intense mais à faible potentiel [§ 205]; nous l'avons expérimenté plusieurs fois.

Si l'on se représente que la dynamo et le fourneau sont réunis par deux barres de cuivre de $0^m,06$ de diamètre; que deux simples assemblages suffisent à interposer un four dans le circuit ou à l'en isoler; que, outre la dynamo et le four, l'ensemble de l'installation ne comprend qu'un ampèremètre d'une construction particulièrement simple et robuste, indétériorable [§ 65], mis en circuit et un voltmètre de même construction en dérivation sur les bornes de la dynamo; que, en dehors du mécanicien de la dynamo, un gamin suffit à la surveillance, on doit reconnaître que cette installation ne le cède pour ainsi dire en rien, comme simplicité, aux installations métallurgiques les moins compliquées.

A Lockport, le défournement, comme le chargement, se fait par le dessus du four.

A Milton (Stoke on Trent), le four est muni d'un stoupa comme l'indique la fig. 13, par lequel sont coulés la scorie et le métal. Les câbles en cuivre sont attachés à des galets roulant sur un rail en U et aisément transportés ainsi d'un four dont la charge est épuisée à un autre four prêt à être mis en train. A cet effet, les fours sont, comme à Lockport d'ailleurs, rangés à côté l'un de l'autre entre les deux rails qui amènent le courant.

On pourra sans doute réaliser un four continu, sorte de cubilot dont les tuyères seraient remplacées par deux électrodes et qui serait ainsi, pour employer une expression pittoresque, *soufflé à l'électricité*.

Digitized by Google

305. Description d'une opération. Nous décrirons une opération pour cupro-aluminium. Pour un autre alliage, la charge seule diffère. S'il s'agit d'obtenir du ferro-aluminium, par exemple, il suffit de remplacer le cuivre de la charge par de la ferraille. S'il s'agit de produire du ferro-chrôme, la charge se compose de ferraille et d'oxyde de chrôme, etc.

Le fond du four ayant été égalisé après l'enlèvement du saumon de l'opération précédente, on met à fond les électrodes qui arrivent à se toucher presque (distance entre les pointes, 1 à 2 pouces); les parois sont garnies de poussier de charbon de bois sec, en même temps que la charge, composée

de :	Corindon en morceaux	15 kilog.
	Cuivre en grenaille	30 »
	Un peu de charbon en morceaux pour établir d'abord le passage du courant.	
ou de :	Corindon en morceaux	12kil.,5
	Cuivre en grenaille	30 »
	Crasses des opérations précédentes . .	42 »

est placée sur les électrodes, puis recouverte de charbon de bois en morceaux. Les ouvertures par où les électrodes débouchent dans le four sont lutées à sec par une pelletée de poussier de charbon de bois, pour empêcher les gaz de fuir dans les étouffoirs, où ils échaufferaient et brûleraient les électrodes. Le couvercle est placé, les contacts avec les conducteurs établis et l'opération commence. Au bout de quelques minutes, l'ampèremètre marque 3000 ampères, le voltmètre 50 volts environ et le gamin préposé à l'écartement des électrodes maintient ces indications constantes pendant les deux heures que dure l'opération.

Il y arrive aisément en agissant sur une vis à manette V, passant dans un écrou fixé en un point de la tige de cuivre, chaque fois que l'ampèremètre dépasse le chiffre 3000.

Grâce à l'inclinaison des charbons et à leur retrait progressif opéré par le gamin, à mesure que montera le bain métallique provenant de la fusion du cuivre avec l'aluminium

Digitized by Google

réduit, les extrémités des électrodes seront toujours maintenues au-dessus du bain de métal, sans contact avec lui. De cette façon, la plus grande partie du courant sera toujours forcée de traverser, non pas le bain, mais la partie de la charge non encore réduite qui repose sur lui et dans laquelle sont noyées les électrodes.

Au bout de 8 à 10 minutes, l'air contenu dans le four est entièrement dégagé avec la vapeur d'eau et les premières parties d'oxyde de carbone, par l'ouvreau O ménagé dans le couvercle. A partir de ce moment, il n'y a plus d'explosion à craindre : les gaz sont allumés (ce qui n'a pour objet que d'éviter la fumée) et les produits reçus dans un condenseur en tôle en relation avec une cheminée d'appel.

Ces gaz contiennent les métaux volatils de la charge, tels que les métaux alcalins, le calcium, etc. qui se brûlent en même temps que les gaz. Au bout de deux heures, les pointes des électrodes sont arrivées aux extrémités de la charge et distantes alors de $1^{m},10$ environ : l'opération est finie. Le contact est brisé, la dynamo mise en relation avec un autre four chargé. Les électrodes sont retirées le plus possible dans les gaines-étouffoirs.

Une heure après la fin de l'opération, le couvercle est enlevé, le four refroidi par aspersion d'eau, le charbon de bois en morceaux non brûlé retiré et mis à part ; puis le saumon de métal, recouvert de la partie non réduite que nous appellerons *crasse*, enlevé au moyen de pinces. Le four est alors remis en état pour recevoir une nouvelle charge. Quant au saumon, il est séparé de la crasse qui est beaucoup plus cassante et, le métal d'un côté, la crasse de l'autre, sont pesés et mis en magasin.

A Milton, on gagne du temps en coulant par le stoupa, aussitôt la réduction finie, le métal et la crasse.

L'alliage brut, cupro-aluminium, contient de 14 à 20 p. c. d'aluminium. Il est jaunâtre et assez malléable, ou blanc et

Digitized by Google

très cassant, selon que sa teneur est faible ou élevée. Il sera employé à la fabrication des bronzes d'aluminium, des laitons d'aluminium ou autres alliages à base de cuivre.

Les proportions de métal brut et de crasse sont assez variables. Pour une charge sans crasses, c'est-à-dire composée exclusivement de cuivre et de corindon, on obtient en moyenne 30 kilog. de crasses. Pour une charge à crasses, le magasin diminuera de 7 à 10 kilog. de crasses à chaque charge, c'est-à-dire d'un poids égal à 25 ou 30 p. c. de la quantité de scorie introduite dans la charge.

La crasse est un produit secondaire de grande valeur. Elle contient environ 30 p. c. d'aluminium et 25 p. c. de cuivre à peu près entièrement métalliques. Le reste est formé de charbon en morceaux. Quand on a en magasin une assez grande quantité de ce produit secondaire, on le repasse dans les charges; c'est en somme un excellent minerai.

Le charbon de bois en morceaux retiré (2 pelletées) est devenu graphiteux et s'est imprégné d'oxydes métalliques. A Lockport, on le jette, mais dans une fonderie possédant un broyeur, on le réduira en poussier pour le faire servir au garnissage des parois du fourneau électrique. Les parties métalliques ou non réduites, qui ne sont pas agglomérées avec le saumon, sont séparées par lavage du poussier de charbon de bois et réunies aux produits provenant du saumon fondu. Le charbon de bois fin retiré ainsi, imprégné d'oxydes métalliques et devenu trop conducteur, est passé dans l'eau de chaux, puis séché pour servir de nouveau au garnissage des parois.

La fonderie est balayée chaque matin et les balayures sont rechargées dans les fours, de sorte que le déchet provient seulement des pertes par volatilisation et par lavage. On retire à Lockport les $\frac{2}{3}$ de l'aluminium contenu dans le corindon. Le rendement est ainsi de 36,6 p. c. (le corindon contient 55 p. c. d'aluminium), soit un écart de 18,4 unités et une perte de 33,3 p. c. de l'aluminium contenu. Le corindon, à cause de sa

Digitized by Google

grande compacité, résiste assez bien à la volatilisation ; c'est donc un minerai précieux pour le fourneau électrique.

306. Fabrication des alliages industriels. Le cupro-aluminium obtenu, contenant de 14 à 20 p. c. d'aluminium, est cassant et impropre à toute application. Il est refondu dans des fours à creusets de graphite chauffés au coke, avec la quantité de cuivre nécessaire pour donner un alliage industriel. L'alliage brut, dosé à l'œil approximativement, est additionné de la quantité de cuivre calculée pour obtenir une teneur déterminée. Le mélange fondu, on cueille dans le bain une cuillerée de métal qu'on coule en deux barrettes dans un moule préparé d'avance. Ces deux barrettes sont démoulées aussitôt après solidification, refroidies dans l'eau et essayées à la traction. Par la résistance et l'allongement qu'elles accusent, on juge de la composition du métal. Si celle-ci n'est pas satisfaisante, on ajoute au bain un poids convenable de cuivre ou de cupro-aluminium, puis, au bout d'une demi-heure, on fait une nouvelle prise d'essai qui est traitée comme la première. Après deux tâtonnements, on obtient un métal satisfaisant qu'on coule soit en lingots, soit directement en objets moulés. Il va sans dire que le moulage en seconde fusion est à conseiller, si l'on veut obtenir un produit parfaitement homogène.

La fonderie de Lockport n'a rien de particulier, pas plus que l'atelier des machines-outils pour l'alésage des pièces coulées.

Les fours à creusets chauffés au coke pourraient être remplacés par des fours à creusets, chauffés à la houille ou au moyen de gazogènes, ou par des fours à réverbère à sole de graphite, de bauxite ou de corindon agglomérés, de façon à éviter en tous cas le contact de la matière à fondre avec les produits réfractaires ordinaires, qui sont siliceux.

307. Effet utile du four Cowles. Voici quelles étaient,

Digitized by Google

à Lockport, en 1887, les consommations par kilog. d'aluminium réduit :

Charbon	de bois	$3^{kil.},5$
	d'électrodes	$0^{kil.},5$
	En tout	$4^{kil.},0$

Déchet de cuivre : $0^{kil.},800$.

Energie. L'opération dure 2 heures et donne $5^{kil.},2$ environ d'aluminium sous forme d'alliage. Les moyennes des constantes étant 3000 ampères et 50 volts, l'énergie dépensée est :

$$3000 \times 50 \times 3600 \times 2 = 1080000000 \text{ joules},$$

et, par kilog. d'aluminium :

$$\frac{1080000000}{5,2} = 204020000 \text{ joules ou } \frac{204020000}{736 \times 3600} = 77 \text{ ch.-h-élect.}$$

ce qui correspond à 13 gr. d'aluminium par chev.-h.-élect.

A Milton, à une époque plus rapprochée, on a constaté une dépense de 40 ch.-h.-élect. seulement par kilog., ce qui correspond à 25 gr. d'aluminium par chev.-h.-élec.

Nous admettrons les chiffres de Milton.

L'effet utile du four s'établit alors comme suit :

Energie dépensée :

4 kil. de charbon donnant CO et dégageant $4 \times 2483 =$	9432 cal.
40 ch.-h. él. ou $\frac{40 \times 736 \times 3600}{4,2 \times 1000} =$	25234 cal.
En tout	35166 cal.

Energie utilisée :

Chaleur de formation de l'alumine anhydre : $392^c,6$ par gr.-mol. (55 gr.) soit 7138 cal. par kilog. d'aluminium.

Si l'on néglige la chaleur absorbée par la fusion des métaux et des scories,

$$\textit{l'effet utile du four} = \frac{7138}{35466} = 0,20 \text{ environ.}$$

Dans ce calcul, on a négligé la chaleur absorbée par l'échauffement et la fusion des métaux, cuivre et aluminium, et de la scorie. La chaleur absorbée de ces deux chefs n'est qu'une fraction de la chaleur de réduction [voir le tableau

Digitized by Google

§ 333], mais, à cause du grand excès de ces substances dans la charge, on peut compter que la chaleur absorbée de ce chef est le tiers de la chaleur de réduction. Cela ferait monter l'effet utile à environ 0,30.

La réduction des minerais de fer riches au foyer catalan exige $2^{kil.},5$ de charbon de bois par kilog. de fer métallique. En admettant que le quart du charbon y soit brûlé en CO_2 et les trois quarts en CO, la consommation est par kilog. de fer :

$$2,5 \times \tfrac{3}{4} \times 2483 + 2,5 \times \tfrac{1}{4} \times 8080 = 9705 \text{ cal.}$$

On sait que la réduction au haut-fourneau n'en exige que la moitié.

La chaleur de formation du sesquioxyde de fer hydraté en partant des éléments Fe_2, O_3, $3H_2O$, est $19^c,15$ par gramme-moléc. (56×2 gr.) ou 1638 cal. par kilog. de fer.

L'effet utile du four est donc $\frac{1638}{9705} = 0,17$,

chiffre voisin de 0,20 trouvé pour le four Cowles.

Il est intéressant de mettre en regard du chiffre 0,20, l'effet utile de la méthode Sainte-Claire-Deville :

1 kilog. d'aluminium exige à Salindres :

Charbon	$29^k,17$
Sodium $3^k,44$, qui ont exigé $3,44 \times 7,32$ de charbon =	$25^k,18$
En tout	$54^k,35$

ou $54,35 \times 6000 = 326100$ calories.

L'effet utile est ainsi de $\frac{7138}{326100} = 0,02$ environ.

Remarque. En réalité, l'effet utile industriel du procédé Cowles, *desservi par des moteurs à vapeur*, est moindre encore que celui du procédé Deville. En effet, 40 ch.-h.-élect. correspondent, en comptant sur une perte de 0,35 à la dynamo et par les transmissions, à environ 60 chev.-h. effectifs soit 120 kilog. de charbon ou $120 \times 6000 = 720000$ cal.

L'effet utile industriel serait seulement $\frac{7138}{9932+720000} = 0,01$.

On remarquera que cette infériorité n'est pas due au procédé

Digitized by Google

électrique lui-même, comme le montre la comparaison des deux chiffres 0,20 et 0,02, mais à la faible utilisation de l'énergie potentielle du charbon dans les foyers des chaudières et les moteurs à vapeur.

On comprend donc que l'emploi des forces naturelles, telles que les chutes d'eau, donne aux modes de réduction par l'électricité, dans beaucoup de cas, une supériorité incontestable.

308. Application. INSTALLATION D'UNE FONDERIE COWLES CAPABLE DE PRODUIRE QUOTIDIENNEMENT 100 KILOG. D'ALUMINIUM ALLIÉ, SOIT 1 TONNE DE BRONZE D'ALUMINIUM A 10 P. C.

D'après les données précédentes, on peut dresser les états suivants, si l'on admet que, vu la grande intensité du courant, la force perdue dans les conducteurs, la dynamo et les transmissions est de 0,35 :

Capital.

		Francs
Terrain		25 000 00
Machine à vapeur de 260 chevaux, avec transmissions et 8 chaudières		110 000 00
Dynamo de 170 chevaux électriques		20 000 00
Conducteurs		8 000 00
6 fours électriques		3 000 00
Granulateur		300 00
Broyeur avec transmission		3 000 00
2 barillets avec transmission		2 000 00
Four à sécher le charbon de bois		1 000 00
3 fours de fusion pour la fonderie		6 000 00
Grue		2 500 00
Outils et machine d'essai à la traction		1 500 00
Laboratoire		3 000 00
Bâtiments		25 000 00
Fonds de roulement		200 000 00
Total		410 300 00

Supplément pour objets moulés.

Etuve	1 500 00	
Châssis et coquilles	5 000 00	
Outils et machines-outils	10 000 00	
Bâtiment des machines-outils	4 000 00	
		20 500 00
Total		430 800 00

Digitized by Google

Dépenses journalières.

		Francs
Corindon, 233 kilog. à 0fr.,50		116 50
Scories, 62 kilog.		31 00
Cuivre (déchet), 80 kilog. à 1fr.,75		140 00
Fusion du cuivre pour grenaillage dans l'eau, 545 kilog. de charbon à 18 fr. la tonne.		9 80
Charbon de bois en morceaux, 135 kilog. à 80 fr. la tonne.		11 48
Charbon de bois pulvérisé, 165 kilog. à 85 fr. la tonne		14 00
Electrodes, 1/3 de crayon		20 00
Charbon de chaufferie, 8 tonnes à 15 fr.		120 00
Creusets en graphite, 1/2 creuset à 50 fr.		25 00
Charbon pour la fonderie, 1 tonne à 18 fr.		18 00
Main d'œuvre :		
	Francs	
1 machiniste, 2 journées à 4 fr.	8 00	
2 chauffeurs, 4 journées	12 00	
2 aides-chauffeurs	8 00	
1 mécanicien à la dynamo	12 00	
3 ouvriers aux fours électriques	18 00	
1 fondeur	8 00	
1 aide-fondeur	4 00	
3 manœuvres	7 50	
		77 50
Mise à feu des 6 grands fours, 400 fr., soit par jour		1 35
Matières de consommation		3 50
Balais et segments		4 00
Réparations :		
A la machine à vapeur et aux chaudières	6 000 00	
Aux fours électriques	3 000 00	
A la dynamo	4 000 00	
	13 000 00	
Soit par jour		43 50
Frais généraux, appointements, etc.		100 00
Intérêt à 5 p. c. du capital		71 70
Amortissement des constructions à 5 p. c.		4 84
Amortissement du matériel, moins les conducteurs à 10 p. c.		57 28
		869 45

Soit 8fr.,70 par kilog. d'alluminium allié.

309. Creuset Crompton. M. Crompton a ajouté au four Cowles une admission de gaz neutre, qui traverse le creuset perpendiculairement au plan des deux électrodes et à

Digitized by Google

l'arc électrique. On peut aussi faire arriver le gaz dans la charge; on fait alors usage d'une tuyère à gaz en cuivre, fer, etc., selon qu'on veut fabriquer des alliages de cuivre, de fer, etc.

L'adjonction du courant de gaz neutre doit avoir pour effet de prolonger la durée des électrodes : la plus grande partie de l'oxygène des charges doit être en effet consacrée à brûler le jet gazeux, c'est d'ailleurs le but visé par l'inventeur. On pourrait même faire concourir le gaz à la libération du métal en le rendant réducteur (carbures).

PROCÉDÉ HÉROULT.

310. Comparaison avec le procédé Cowles. Pour la fabrication des alliages, le procédé Héroult est assez semblable au procédé Cowles. Dans celui-ci, le courant parait n'intervenir que pour élever la charge et le réductif à la température nécessaire pour que la réduction ait lieu. Celle-ci semble être produite exclusivement par l'action du charbon de bois. Nous avons vu, en effet, que l'énergie produite par la combustion du carbone en oxyde dépasse l'énergie nécessaire à la réduction de l'aluminium. Il n'y aurait donc là pas de phénomène électrolytique, ou, tout ou moins, il serait peu accentué. C'est à tel point qu'on pourrait, prétend-on, obtenir au four Cowles la réduction par courants alternatifs.

Dans le creuset Héroult, l'électrolyse paraît jouer un rôle mieux caractérisé.

311. Creuset. Il se compose (fig. 14 et 15) d'un bloc de charbon C contenu dans une boîte en fonte et présentant la cavité dans laquelle est introduite la charge; il est muni inférieurement d'un trou de coulée, fermé en temps ordinaire par un tampon en charbon pressé par un ressort. Le creuset forme la cathode et reçoit le courant par des cables en cuivre serrés sur l'enveloppe en fonte. L'anode A est formée d'un faisceau de plaques de charbon serrées dans un étrier auquel

Digitized by Google

est attachée la prise du courant. Elle peut être soulevée et abaissée à volonté, son extrémité supérieure étant attachée à la volée d'une grue.

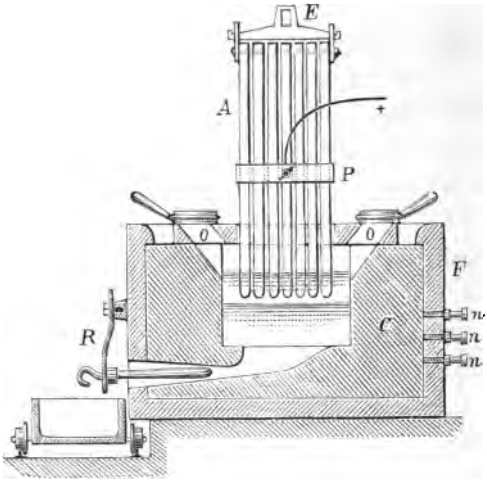


Fig. 14.

La boite en fonte présente supérieurement, outre l'ouverture nécessaire au passage de l'anode, deux autres ouvertures O

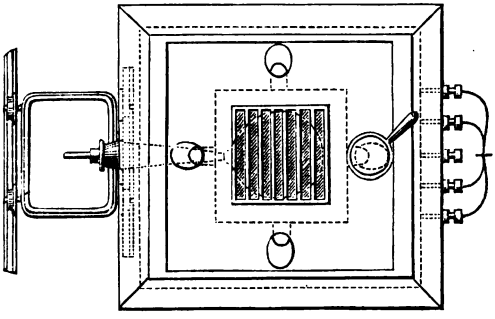


Fig. 15.

fermées par des tampons, qui servent à l'introduction de la charge et au dégagement de l'oxyde de carbone. Ces tampons sont des plaques de charbon, reposant par-dessous sur des briques réfractaires placées à une certaine distance en arrière,

Digitized by Google

de façon à ne pas être soumises à la réverbération directe du fond du creuset.

312. Rendement du minerai. Le minerai employé à la fonderie de Neuhausen (Suisse) est de l'alumine obtenue par voie humide et contenant 40 p. c. d'eau. On en consomme 4 kilog. par kilog. d'aluminium. Elle ne contient guère comme impuretés que 2 p. c. de silice et 2 p. c. de carbonate de soude.

313. Consommation de charbon d'électrodes. On consomme 1 kilog. de charbon en plaques par kilog. d'aluminium.

314. Rendement du courant. On obtient 35 gr. d'aluminium par cheval-heure-électrique (1), ce qui correspond à 29 ch.-h.-él. environ par kilog. d'aluminium.

315. Description de l'opération. La mise en train se fait en jetant dans le fond du creuset quelques pelletées de cuivre en morceaux et faisant passer le courant.

L'échauffement prend de 8 à 10 heures. Une fois le creuset assez chaud, on charge alternativement du cuivre et de l'alumine. La force électromotrice du courant varie de 16 à 30 volts et le débit de 7000 à 12000 ampères. Au début, la force électromotrice doit être plus élevée pour pouvoir vaincre la résistance de l'alumine imparfaitement fondue; plus tard elle diminue tandis que le débit augmente.

L'extrémité de l'anode est maintenue dans le bain d'alumine, à une distance aussi faible que possible, environ $0^m,003$, du bain de cuivre.

On coule deux fois par 24 heures.

316. Fabrication de l'aluminium pur. Pour fabriquer l'aluminium pur, on emploie à la fonderie de Froges (Isère) un creuset modifié comme suit par M. Kiliani :

(1) Ce chiffre, qui nous a été renseigné par M. Héroult, est inférieur à celui que nous avons admis dans une note publiée dans *La Lumière électrique*, n° du 10 Août 1889 et qui était tiré d'une notice insérée dans la même revue.

Digitized by Google

L'électrode positive est une lame en poussier de charbon aggloméré avec 25 à 30 p. c. de goudron et séché lentement pendant 4 jours dans une étuve à 150°. On peut relever l'électrode et lui imprimer un mouvement de rotation.

L'électrode négative, qui devrait être en aluminium pour donner un métal très pur, est en cuivre. Elle débouche au fond du creuset sous une couche de graphite aggloméré.

On verse dans le bain, d'abord de la cryolithe en poudre, graduellement, à mesure qu'elle se fond, puis de l'alumine pure. Après 24 heures on obtient, dans un creuset de $0^m,60$ de diamètre et de profondeur, 20 kilog. d'aluminium.

La force électromotrice est maintenue entre 20 et 25 volts. L'usure du charbon positif est de 1 kilog. par heure, soit $1^{kil.},5$ à 2 kilog par kilog. d'aluminium. Le rendement du courant, 20 gr. d'aluminium par cheval-heure électrique.

On obtiendrait ainsi, d'après l'inventeur, du métal à 97,5 p. c. d'aluminium et 0,6 p. c. de fer seulement.

317. Effet utile du four Héroult. Dans la fabrication des alliages, les consommations sont, par kilog. d'aluminium :

1 kilog. de charbon d'électrodes équivalant à [§ 307].	2483 cal.
29 chev.-h.-él. équivalant à	18315 »
En tout	20798 cal.

Effet utile : $\frac{7138}{20798} = 0,34$ environ, soit 0,50, si l'on tient compte de la chaleur absorbée par la fusion de la charge. Dans la fabrication de l'aluminium isolé, le rendement est moindre [§ 316] grâce à la couche de graphite sous laquelle débouche l'électrode négative.

L'effet utile industriel, calculé comme au § 307, serait

$$\frac{7138}{2483 + 45 \times 2 \times 6000} = 0,013 \text{ environ.}$$

318. Application. INSTALLATION D'UNE FONDERIE HÉROULT CAPABLE DE DONNER QUOTIDIENNEMENT 100 KILOG. D'ALUMINIUM ALLIÉ OU 1 TONNE DE BRONZE A 10 P. C.

En comptant le minerai à 500 fr. la tonne, on peut déterminer

Digitized by Google

le capital d'installation et le prix de revient du métal, dans le cas d'une production annuelle de 30 tonnes d'aluminium allié.

Le capital exigé serait à peu près celui qui a été établi pour la fonderie Cowles. La différence, en effet, ne pourrait porter que sur les fours de réduction. Les dépenses journalières seraient diminuées des facteurs suivants :

	Francs
Charbon de bois	24 80
Charbon de chaufferie	27 45
Total.	52 25

Soit 0fr.,52 par kilog. d'aluminium allié. Le prix de revient serait donc environ 8fr.,20.

319. Four Gérard-Lescuyer. Dans les traitements électrothermiques, il est toujours à conseiller de ne pas trop exagérer la température à laquelle se passent les réactions; c'est le seul moyen d'éviter la trop rapide corrosion des creusets et des électrodes. Mais alors il se forme facilement des croûtes solides à la surface du bain. C'est pour éviter la formation de ces croûtes, qui sont un obstacle à une opération régulière, que M. Kiliani a imaginé [§ 316] de donner au charbon positif un double mouvement rotatif et de va-et-vient. Dans le but de rendre en même temps le défournement et le nettoyage du creuset plus faciles, il a supporté celui-ci sur deux tourillons. On peut ainsi le basculer aisément et le renverser à la façon d'un convertisseur.

M. Gérard-Lescuyer essaie d'arriver aux mêmes résultats :

S'il s'agit, par exemple, de fabriquer du cupro-aluminium, l'alumine et le charbon sont agglomérés après broyage, avec le cuivre, à l'aide d'un sirop de sucre et comprimés en bâtons qui constituent à la fois les électrodes et le mélange à traiter. Deux électrodes horizontales semblables, munies d'un mécanisme de rapprochement automatique, pénètrent par une extrémité dans une chambre spéciale communiquant avec un four à réverbère ordinaire, par une ouverture percée dans la voûte de celui-ci. Comme on le voit, le bain est supprimé.

Digitized by Google

L'alliage, formé par l'arc jaillissant entre les deux crayons placés dans le prolongement l'un de l'autre, tombe, à mesure qu'il se produit, sur la sole du réverbère, où l'on peut y ajouter du cuivre et y obtenir du premier coup un alliage industriel à couler en objets finis. La chambre de réduction et le foyer du réverbère communiquent par un canal spécial, qui rend tout au moins neutre, sinon réductrice, l'atmosphère du four électrothermique.

A première vue, il y deux points noirs dans ce procédé : d'abord la nécessité de fabriquer les électrodes comme il vient d'être dit et d'y introduire *le cuivre à un état très divisé ;* puis les mauvaises conditions dans lesquelles est placée la voûte, chauffée en-dessous par les flammes du foyer, au-dessus par la chambre électrothermique et le passage continuel de l'alliage fondu.

320. Conclusion. Les procédés électrothermiques Cowles et Héroult ont le désavantage de donner un métal impur.

Qu'il soit fourni par le corindon ou par l'alumine artificielle, l'aluminium réduit est toujours souillé d'une certaine proportion de silicium. Un cupro-aluminium Cowles à 20 p. c. d'aluminium, contient en réalité 18 d'aluminium et 2 de silicium. C'est la moyenne.

Les analyses des métaux Héroult ne donnent guère de meilleurs résultats ; ceci semble montrer que les électrodes apportent une grande partie des métaux étrangers. Peut-être pourrait-on les faire en graphite plus pur.

Si, dans certains cas, la présence du silicium est peu gênante, il n'en est pas toujours ainsi. Les fonderies électrothermiques n'arriveront d'ailleurs à livrer des métaux de composition normale que grâce à des laboratoires bien montés et à des analyses faites sur chaque coulée. Aussi, les procédés électrolytiques par voie ignée semblent-ils être les procédés de l'avenir.

Digitized by Google

CHAPITRE VI.

Minerais d'aluminium.

321. Importance des minerais artificiels d'aluminium. Le *corindon* (très abondant aux Etats-Unis, particulièrement dans la Caroline du Nord) traité au four Cowles est souillé par une assez forte proportion de lamelles de mica qui amènent du silicium dans le métal. La *bauxite* est rarement pure. Aussi, bien que la compacité soit une condition des plus favorables pour éviter les pertes par volatilisation, est-il préférable de se servir d'alumine artificielle.

La *cryolithe,* exploitée à Miask (Oural) et à Evigtok (Arksut Fjord, Groenland), coûte cher et n'est pas toujours pure. Aussi les procédés de préparation de l'*alumine* et du *fluorure double d'aluminium et de sodium,* les deux minerais de l'aluminium électrolytique, présentent-ils un intérêt tout particulier pour le métallurgiste. La préparation de ces deux corps est l'objet d'un certain nombre de brevets. Nous donnerons seulement les modes les plus avantageux :

322. Préparation industrielle de l'alumine. *Procédé ordinaire.* Le moyen de préparation ordinaire de l'alumine est bien connu. Il consiste à désagréger la bauxite par du carbonate de soude, à épuiser par l'eau chaude et à traiter l'aluminate de sodium en dissolution par l'acide carbonique dans un cylindre en fer, dans lequel le liquide est mis en gouttelettes par un agitateur à palettes. L'oxyde de sodium se recarbonate et l'alumine, privée de son dissolvant, se précipite. On n'a plus qu'à laver le précipité.

Procédé Bœyer. Si l'on agite une solution d'aluminate de

Digitized by Google

sodium avec un peu d'alumine hydratée fraîchement préparée, le précipité d'hydrate va en augmentant et après 100 à 200 heures, il ne reste en solution que 1 équivalent d'alumine pour 6 équivalents de soude. L'alumine gélatineuse ne produit pas le même effet. La réaction ne commence que quand l'acide carbonique de l'air a précipité un peu d'alumine.

L'application de cette observation à la fabrication industrielle de l'alumine supprime l'emploi de l'acide carbonique et permet d'obtenir plus facilement de l'alumine exempte de silice et d'acide phosphorique, lesquels ne sont pas précipités. Enfin, la réaction a lieu à froid et n'exige qu'un agitateur.

323. Préparation du fluorure double d'aluminium et de sodium (cryolithe artificielle). *Procédé Netto.* On peut, comme le fait M. Netto, décomposer le sulfate d'aluminium par le fluorure de sodium qui forme la scorie résultant du traitement de la cryolithe naturelle par le sodium :

$$12NaFl + Al_2(SO_4)_3 = Al_2Fl_6\ 6NaFl + 3Na_2SO_4.$$

La scorie est fondue avec du sulfate d'aluminium déshydraté et le produit lessivé pour en éliminer le sulfate de sodium. Le fluorure double reste insoluble.

Procédé Grabau. M. Grabau prépare directement la cryolythe à l'aide du spath fluor, en passant par le fluosulfate d'aluminium et par le fluorure de sodium.

Le fluosulfate peut être préparé en chauffant pendant un certain temps une solution de sulfate d'aluminium avec du spath fluor ; le fluosulfate est soluble.

$$Al_2(SO_4)_3 + 2CaFl_2 = Al_2Fl_4(SO_4) + 2CaSO_4.$$

Le fluosulphate est ensuite additionné de fluorure de sodium, provenant de la fabrication de l'aluminium par le sodium, ou préparé spécialement. On élimine ainsi l'acide sulfurique à l'état de sulfate de sodium.

$$3Al_2Fl_4(SO_4) + 6NaFl = 3Al_2Fl_6 + 3Na_2SO_4.$$

Le fluorure d'aluminium et la cryolithe artificielle sont actuellement fabriqués par M. Kempner à Görlitz (Silésie).

Digitized by Google

NEUVIÈME PARTIE

FUSION DES MÉTAUX

Les creusets de fusion sont à *courant primaire* ou à *courant secondaire.*

CREUSETS A COURANT PRIMAIRE.

324. Description du creuset électrique Siemens. W. Siemens a fait sur la fusion des métaux par l'arc voltaïque, des essais intéressants dans le four que nous allons décrire :

C'est un creuset ordinaire (fig. 16), en graphite ou autre

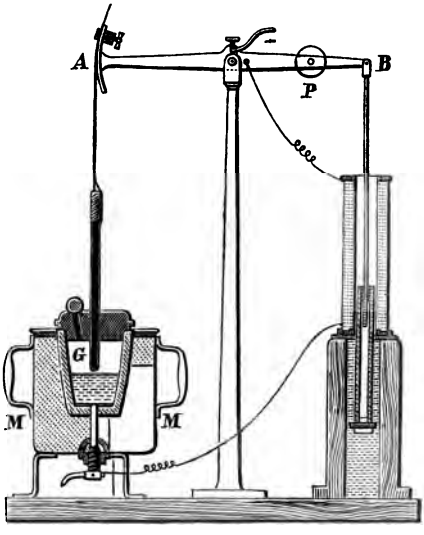


Fig. 16.

matière suffisamment réfractaire, entouré d'une enveloppe métallique M. L'espace entre le creuset et l'enveloppe est

Digitized by Google

rempli de poussier de charbon de bois ou d'un autre corps mauvais conducteur et infusible. Le fond du creuset porte une ouverture traversée par une tige de fer, de platine ou de charbon comprimé et qui constitue le pôle positif. Le couvercle porte également une ouverture par laquelle passe le pôle négatif en charbon. Ce charbon négatif est relié par une lame de cuivre à l'extrémité A d'un balancier dont l'autre extrémité est reliée à un cylindre creux en fer doux. Celui-ci peut se mouvoir verticalement à l'intérieur d'une bobine magnétisante dont la résistance est d'environ 50 ohms. Un poids P, que l'on peut déplacer à volonté sur le bras droit du fléau, permet d'équilibrer plus ou moins la force magnétique qui attire le cylindre de fer doux dans le solénoïde et de maintenir le balancier sous une inclinaison quelconque.

La bobine est placée en dérivation sur les pôles du creuset et, à cause de sa grande résistance, la force avec laquelle elle attire son noyau est sensiblement proportionnelle à la différence de potentiels des pôles ou à la résistance de l'arc. La distance des pôles, c'est-à-dire la longueur ou la résistance de l'arc, est fixée d'abord en donnant au poids P une position convenable. Si la résistance de l'arc augmente, l'attraction magnétique exercée sur le noyau l'emporte et l'électrode négative s'enfonce dans le creuset en réduisant la résistance de l'arc. La série des phénomènes inverse se produit quand la résistance de l'arc descend sous une certaine limite. On conçoit ainsi qu'il y ait toujours équilibre entre les forces antagonistes. Le liquide dans lequel plonge le noyau a pour but de rendre les mouvements moins saccadés et d'éviter les écartements et les rapprochements trop brusques des charbons.

Il est très important que l'arc puisse ainsi se régler automatiquement. D'une part, la résistance de l'arc électrique se modifie considérablement pendant l'échauffement graduel de la matière à fondre, surtout au moment de la fusion et le réglage automatique est le seul moyen d'éviter un développe-

Digitized by Google

ment excessif de chaleur dans le générateur d'électricité. Mais d'un autre côté, l'appareil de réglage doit être sensible, si l'on veut éviter, lors de la fusion du métal ou de la matière conductrice placée dans le creuset, la diminution rapide de l'intensité du courant dérivé de la bobine, la prédominance du contre-poids et l'écartement trop violent des électrodes qui en serait la conséquence et qui pourrait amener l'extinction.

Il faut avoir soin aussi de disposer les choses de façon à ce que la matière à fondre forme le pôle positif de l'arc ; c'est en effet à ce pôle surtout que se produit la chaleur. Mais, en revanche, les chances d'oxydation sont plus grandes. Aussi, pour opérer la soudure (10me partie) met-on le métal à échauffer au pôle négatif.

Le creuset de fusion Siemens primitif a été modifié par différents inventeurs.

Ces modifications ont un des buts suivants :

1. Rapprochement automatique régulier des charbons et régularisation de la résistance de l'arc.
2. Introduction dans le four d'un gaz neutre ou actif.
3. Localisation de la chaleur de l'arc électrique.

325. Creuset Siemens modifié. Les deux charbons sont horizontaux.

Un électro en dérivation dévie à gauche ou à droite un tube articulé qui reçoit un filet régulier d'eau ou de sable. Selon que le noyau de l'armature d'électro monte ou descend, le tube s'incline de droite à gauche ou de gauche à droite en descendant et déverse dans l'augette gauche ou dans l'augette droite d'une roue, le sable ou l'eau qu'il reçoit par une de ses deux ouvertures supérieures. La roue tourne et, par un mécanisme de pignons et de galets, rapproche ou écarte les charbons. Quand l'arc a la longueur voulue, le tube est vertical et n'a aucune communication avec l'entonnoir contenant la matière fluide. Un des charbons est creux et peut recevoir un réactif gazeux. [*La Lumière électrique*, tome XXVII, page 180].

Digitized by Google

326. Creuset Gerrish Farmer. Les charbons sont horizontaux, ont $0^m,010$ à $0^m,015$ de diamètre et sont faits d'un mélange de corindon, de sucre et de résidu de pétrole.

Le réglage se fait par un électro en dérivation, qui met une pile dans le circuit d'un électromoteur; celui-ci actionne la crémaillère porte-charbons.

Le creuset reçoit en un point, au même niveau que les charbons, un jet d'air et de gaz. Les produits volatils s'échappent par un ouvreau supérieur et les produits fondus par un trou de coulée. La composition des charbons indique que le four Farmer est plutôt un four de réduction.

327. Creuset Crompton. M. Crompton a, comme on l'a déjà vu [§ 309], ajouté au four Cowles une admission de gaz neutre, lequel a pour résultat de prolonger la durée des charbons-électrodes.

328. Creuset Rogerson, Statter & Stevenson. L'action directrice exercée par un courant ou un pôle magnétique, découverte par Davy en 1820, étudiée par Quet, puis appliquée par Werderman dans son chalumeau électrique, par Jamin dans sa bougie à cadre directeur, par Gérard dans sa lampe à soufflet magnétique, par de Bénardos dans sa forge électromagnétique [§ 345] a été proposée par ces trois inventeurs pour étaler, à l'intérieur de leur fourneau, l'arc électrique par l'insufflation de deux pôles extérieurs au fourneau, mais aussi rapprochés que possible de l'arc et excités par son courant. [*La Lum. élect.*, tome XXVII, page 181].

329. Chalumeau électrique. On peut le rattacher aux creusets à courant primaire. On connait l'expérience qui consiste à repousser l'arc électrique par le pôle nord d'un ectro. Le premier chalumeau électrique a été réalisé par Werderman [§ 336], un second par Statter & Stevenson.

Digitized by Google

M. de Bénardos en propose un troisième représenté par la fig. 17.

Quand le courant passe aux charbons *c*, au travers de l'électro *e*, il attire la pointe *p*, qui permet aux ressorts *r* d'écarter les charbons entre lesquels jaillit un arc, dirigé sur l'enclume E par l'attraction de l'électro *e'*.

On peut combiner l'action électrique avec celle d'un chalumeau à gaz, obtenu en faisant traverser les charbons creux par un jet de gaz combustible qui peut même être mélangé de poussier de charbon.

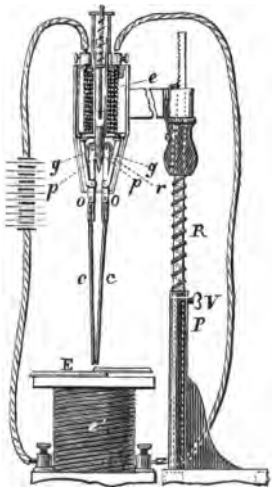


Fig. 17.

Il n'a reçu jusqu'ici aucune application.

330. Résultats des essais Siemens. Voici résumés, les résultats des essais de Siemens et Huntington, communiqués à l'Association britannique :

Les creusets en terre réfractaire ne résistent pas à la chaleur développée par un arc très intense (le courant avait une intensité de 250 à 300 ampères). Les creusets en plombagine tiennent bien : on peut aussi employer une sole de sable, de chaux ou de poussier de charbon de cornues, qui laisse l'arc, une fois produit, se maintenir jusqu'au métal qui le surmonte.

Fer forgé. $2^k,70$ soumis à l'action de l'arc pendant 20 minutes, puis coulés dans un moule, ont donné une masse cristalline non forgeable. On a toujours obtenu ce résultat sans pouvoir l'expliquer, dans la fusion du fer, du nickel et du cobalt. On évite la cristallisation du fer en y ajoutant, avant la coulée, un peu de manganèse.

Digitized by Google

Acier. On a pu fondre en une seule charge, jusqu'à 9 kilog. d'acier de limes en une heure environ, le creuset étant chaud au commencement de l'opération : en de telles masses le métal s'est toujours montré plein de soufflures.

Fonte blanche. Se fond sans changement de nature dans un creuset d'argile, devient un peu grise quand on y ajoute du coke et donne au bout d'un quart d'heure, une excellente fonte grise dans un creuset de charbon primitivement porté au rouge; ce phénomène ne se produit pas, même au bout d'une demi-heure, avec un creuset froid à l'origine, probablement parce que la température n'y devient jamais aussi élevée. — Avec du poussier de charbon mélangé à la fonte blanche, on obtient une fonte très noire et cristalline; en faisant refondre cette fonte avec du poussier charbon, on obtient un métal très noir laissant se séparer par refroidissement lent, une grande quantité de graphite.

Fonte grise. Ne se modifie que très peu par la fusion au creuset électrique, en présence de poussier de charbon ou sous une couche de chaux; il se dégage dans ce cas une forte odeur d'hydrogène phosphoré.

Spiegeleisen. Le refroidissement du métal fondu dans un creuset de plombagine ou d'argile est accompagné d'une séparation de graphite.

Fonte siliceuse (10 p. c. de silicium). Ne change pas de nature quand on la fond seule ou en présence du poussier de charbon; dans ce cas, le refroidissement est accompagné d'un dégagement de graphite.

En dosant convenablement des mélanges de fontes grises, de fontes siliceuses et de poussier de charbon, on put obtenir des fontes dont la teneur en silicium variait de 0,25 à 9 p. c.

Nickel. On employa, pour électrode positive au fond du creuset, un lingot de nickel de $0^m,003$ de diamètre et, pour électrode négative, un charbon qui se couvrit très vite de nickel volatilisé. Ce dépôt sur le pôle négatif fut observé avec

Digitized by Google

quelques autres métaux, notamment le tungstène. Le nickel ainsi fondu est difficilement malléable.

Cuivre. Une grande partie se volatilise; sur 300 gr. de cuivre fondus en une demi-heure avec du poussier de charbon, il s'en est volatilisé 20 gr.

Platine. Fondu $3^{k},600$ de platine en un quart d'heure.

Tungstène. Dans un creuset d'argile, une demi-livre de tungstène en poudre resta presque infusible. Le métal attaque le creuset. La surface du culot, non fondue, était recouverte de cristaux prismatiques formés par la précipitation lente des vapeurs de tungstène sorties à travers la croûte. On ne peut fondre le tungstène qu'en très petites quantités. Le tungstène qui a déjà été fondu se fond mieux et sans dégager de fumées. Le tungstène fondu au creuset électrique présente un aspect blanc brillant, cassant et à grain très serré. Son point de fusion s'abaisse en présence du charbon en poudre. On a pu, avec 1000 grains de tungstène en poudre mélangé de poussier de charbon, obtenir un lingot de 450 grains renfermant 1,8 p. c. de carbone. Le tungstène carburé est également blanc, serré et cassant.

331. Rendement du creuset Siemens. Quant à la question du rendement, elle n'a pas été bien élucidée. Dans un des essais, la dynamo envoyait un courant de 40 ampères environ dans le creuset, la force électromotrice de l'arc était 37 volts, la force consommée $4^{ch.-v.},25$ et la quantité d'acier fondue, 500 gr. en 15 minutes.

Dans ces conditions, en supposant une machine à vapeur perfectionnée ne consommant que 1 kilog. de charbon par cheval-heure, il fallait à peu près 2 kilog. de charbon brûlé sous la chaudière pour fondre 1 kilog. d'acier. C'est trois fois plus qu'il n'en faut pour la fusion de l'acier sur sole. En opérant plus en grand et d'une façon plus suivie, on arriverait sans doute à diminuer assez bien ce chiffre et à rendre le procédé électrique moins désavantageux sous ce rapport.

Digitized by Google

Il résulte de ces expériences que la quantité d'un métal donné qu'on peut fondre avec succès dans un creuset électrique et le temps nécessaire pour opérer cette fusion dépendent :

1. Du rapport entre les températures de volatilisation et de fusion du métal.

2. De la conductibilité du métal pour la chaleur.

C'est ainsi que, pour une dépense donnée d'énergie, on fond le platine en plus grande quantité et plus vite que l'acier. D'après M. Huntington, le dépôt observé sur l'électrode négative, dans la fusion du nickel, tiendrait à ce que ce métal est beaucoup plus volatil que le carbone. D'après Siemens ce phénomène tient à ce que le pôle négatif est beaucoup plus froid que le pôle positif.

332. Consommation de charbon. On a construit exceptionnellement des moteurs à vapeur spéciaux, dont la consommation, quand ils étaient conduits avec tous les soins possibles, descendait à $0^k,500$ de charbon par cheval-heure, mais il faut compter pratiquement sur une dépense *minima* double. Cela étant, on doit admettre, pour la production du courant, une consommation de $1^k,5$ de charbon par cheval-heure-électrique. On trouve que ce poids de combustible correspond à :

$$\frac{3600 \times 75 \times 9.8}{4,2 \times 1000} = 630 \text{ cal. ordinaires (1)},$$

et que 1 cal.-électr. ordinaire consomme :

$$\frac{1500}{630} = 2^{gr.},5 \text{ de charbon environ.}$$

Cela revient, en comptant sur un pouvoir calorifique de 6000 cal., à une effet utile de :

$$\frac{630}{6000 \times 1,5} = 0,09 \text{ de la chaleur fournie par le charbon.}$$

Partant de là, on peut dresser le tableau suivant :

(1) Voir le tableau des unités mécaniques C. G. S. [12me partie].

Digitized by Google

MÉTAUX	Chaleurs spécifiques (c)	Chaleurs latentes de fusion (C_1)	Température de fusion (t)	Calories absorbées ($C = ct + C_1$)	Charbon dépensé à la chaudière à vapeur en grammes par kilog. de métal ($2,5 \times C$)
Plomb . . .	0,031	5,1	335	15,5	38,7
Bismuth. . .	0,03	12,3	265	20,3	50,7
Etain. . . .	0,056	14,5	226	27,4	68,5
Or.	0,031	—	1100	34,1	85,2
Zinc . . .	0,094	28,0	412	66,7	166,7
Argent . . .	0,0495	24,6	954	71,8	179,5
Palladium . .	0,059	—	1500	88,5	221,2
Cuivre . . .	0,096	—	1054	101,2	253,0
Platine . . .	0,037	37,6	1775	102,3	255,7
Aluminium. .	0,202	—	600	121,0	302,5
Acier. . . .	0,118	—	1400	165,8	414,5
Fonte grise. .	0,120	23,0	1275	176,0	440,0
Cobalt . . .	0,1067	—	1800	186.0	465,0
Nickel . . .	0,109	—	1800	196,2	490,5
Fer	0,126	—	1600	201,6	504,0
Manganèse . .	0,121	—	1800	217.8	544,5

Il faut toutefois observer que les chiffres de la cinquième colonne sont peu exacts. D'une part, un bon nombre ne contiennent pas la chaleur de fusion (qui n'a pas été mesurée); d'autre part, ceux qui la contiennent ne concordent pas toujours avec les résultats des essais calorimétriques effectués sur les métaux fondus ou au moment de leur solidification. Cela tient sans doute au surchauffage qu'éprouvent les métaux. Pour ne citer qu'un exemple, les fontes grises, au lieu de 176 cal., en possèdent 245 au moment de se figer et 222 immédiatement après solidification (Grüner). Pour nous mettre dans les conditions de la pratique, il faudrait donc majorer les chiffres des deux dernières colonnes.

En les doublant et, pour tenir compte des pertes de chaleur

Digitized by Google

dans les fours électriques, majorant encore de 50 p. c. les nouveaux chiffres obtenus ainsi, nous arrivons, en définitive, à tripler les nombres de la dernière colonne.

On trouvera ainsi que la fusion de la fonte grise, par exemple, exige $440 \times 3 = 1320$ gr. de charbon par kilog. Si l'on rapproche ce nombre des 70 à 120 gr. de coke que consomme le cubilot de refonte ordinaire et des 2 kilog. de charbon par kil. d'acier consommés au creuset Siemens [§ 332], on verra que *les procédés électriques de fusion ne sont guère possibles avec des moteurs à vapeur, mais seulement à l'aide de dynamos actionnées par les forces naturelles.*

333. Détermination des constantes du courant. Comme on l'a vu [§ 333], l'insuffisance des données physiques, les pertes variables avec la température, la durée de l'opération, le volume et la nature des pièces à fondre, ne permettent d'obtenir, par la détermination théorique de la chaleur de fusion pour un poids donné de métal, qu'un chiffre fort peu approximatif.

C étant le nombre de calories-grammes trouvé ainsi, on doit encore se donner la durée de l'opération (t).

La formule de Joule donne alors :

$$I^2Rt = C \times 4{,}2 \text{ joules } (1).$$

En y faisant R égal à la résistance en ohms de la matière à fondre (donnée électrométrique) (2),

t égal à la durée en secondes,

on tire la valeur de I en ampères.

La formule d'Ohm donnera E en volts, si l'on y remplace I et R par leurs valeurs respectives.

On connaitra ainsi les deux constantes du courant, mais nous le répétons, ces calculs rendront peu de service dans la plupart des cas de fusion par l'électricité.

(1) Voir le tableau des unités mécaniques [12me partie].

(2) Si la fusion se fait par l'arc, il faut tenir compte de la force contre-électromotrice de celui-ci (36 volts) dans la mesure de R.

Digitized by Google

334. Conclusion. Les modes électriques de fusion ont peu de chance de supplanter les procédés ordinaires, sauf dans des cas particuliers où le métal à fondre est extrêmement réfractaire.

La suppression des phénomènes de dissociation; l'atmosphère neutre dans laquelle se passe la fusion; l'apport direct de la chaleur dans le métal, permettant de surélever la température que peuvent supporter les produits réfractaires, sont des avantages qui pourront parfois faire donner la préférence aux creusets électriques.

Ce sont, au surplus, des appareils d'essai d'un maniement facile et qui trouveront leur place dans les laboratoires, particulièrement pour la fusion des métaux précieux.

CREUSETS A COURANTS SECONDAIRES.

335. Creuset Colby. M. Colby (1890) a combiné un creuset entouré d'un circuit primaire en relation avec une machine à courants alternatifs. La matière, contenue dans le creuset en chaux à section annulaire, joue le rôle de secondaire si elle est conductrice. Sinon, une auge métallique réfractaire (?) constitue le circuit secondaire. L'intensité du champ magnétique est renforcée par une âme lamellaire à tôles isolées à l'amiante.

Digitized by Google

DIXIÈME PARTIE

SOUDURE ÉLECTRIQUE

CHAPITRE Ier.

Théorie des divers procédés de soudure

336. Historique. La première idée de la soudure par le courant remonte à 1867; mais *Wilde*, à qui elle est due, ne pouvait, avec ses premières dynamos auto-excitatrices, trop peu puissantes, porter au blanc que des fils de $0^m,006$ de diamètre. Dans un brevet qui a pour objet le percement des tunnels, etc., *Werderman* proposa (1874) un chalumeau électrique pour échauffer et désagréger les roches.

W. Siemens aurait, en 1881, soudé couramment, à l'aide d'un courant continu de 60 ampères et 20 volts, des fils de $0^m,002$ à $0^m,003$. Les soudures, faites en écharpe, étaient plus résistantes que le métal sain.

Ries (1887) propose un procédé de soudure par incandescence, avec adjonction d'une caisse contenant une matière propre à tremper ou à conserver la douceur à la partie soudée. La matière est placée sur le joint soudé quand il a atteint la température convenable.

En 1887, Joule indiquait les principales conditions de la soudure électrique (1).

(1) On the fusion of the Metals by voltaïc Electricity. *Mémoires of the Literary and Philosophical Society of Marchester*, v. XIV, p. 49 (1887).

Digitized by Google

Les premières applications pratiques de la soudure électrique sont dues à MM. *de Bénardos* et *Elihu Thomson*. Sans prétendre caractériser ainsi, d'une façon absolue, les modes de travail de chacun des deux inventeurs, on peut dire que le premier opère plutôt *par arc voltaïque*, le second *par incandescence* ou *par rapprochement*. L'expression par incandescence est improprement employée ici, attendu que certains métaux, comme le plomb, l'étain, le zinc, se soudent ainsi à une température qui, comme leur température de fusion d'ailleurs, est bien au-dessous de la température à laquelle ils deviennent incandescents.

337. Principes des deux modes de soudure. En rapprochant l'une de l'autre deux pièces métalliques et exposant les parties en contact à la chaleur d'un arc voltaïque jaillissant entre elles et un poinçon soudeur (de Bénardos) ou bien en faisant passer le courant d'une pièce à l'autre par le contact (Thomson), il se produit un échauffement réglé par la loi de Joule et qui, si l'intensité est suffisante, peut porter les pièces au rouge blanc dans le voisinage des parties en contact.

Un martelage par pression ou par choc opérera la soudure.

L'échauffement étant proportionnel au carré de l'intensité du courant et indépendant de la force électromotrice, celle-ci, qui, dans le procédé par arc, a un minimum de 40 volts, pourra être abaissée à $0^{volt},5$ dans le mode par rapprochement, tandis que l'intensité aura toujours une valeur considérable et en rapport avec la conductibilité électrique, la température soudante et la section des pièces à réunir.

M. de Bénardos emploie surtout la chaleur de l'arc pour fondre un peu de métal dans les interstices laissés par les parties à réunir. Pour cela, le pôle négatif de la source est relié aux pièces à souder et le pôle positif a un charbon porté par un support isolé, outil à main ou machine-outil. L'arc jaillissant du charbon positif entoure les parties des pièces à réunir en face desquelles il se trouve, d'une atmosphère sinon

Digitized by Google

réductive, au moins neutre, qui obvie à l'oxydation des surfaces à souder. Aussi l'interversion des pôles ne réussit-elle pas.

Dans certains dispositifs, M. de Bénardos promène le charbon positif sur le joint formé par les pièces à réunir. Le procédé se rapproche alors davantage de celui de M. Thomson.

Dans celui-ci, les pièces à souder sont amenées en contact; le courant passe d'une pièce à l'autre, se transforme en grande partie en chaleur en passant au joint qui oppose une grande résistance. Les pièces à souder fixées à deux pinces prises de courant, sont pressées l'une contre l'autre à mesure qu'elles se ramollissent, jusqu'à ce que la soudure soit faite.

Le courant passe de préférence par les points les plus froids du contact et tend ainsi à régulariser lui-même l'échauffement dans toute la section. L'échauffement est, d'autre part, proportionnel à la résistance du contact. Celle-ci augmente considérablement avec la température et ce phénomène balance la diminution de chaleur qui résulte d'une diminution de la résistance, à mesure que les parties à souder sont pressées davantage l'une contre l'autre.

Le courant a une tendance à se porter à la surface [§ 341]; mais la densité électrique sera toujours suffisante, même au centre, à la condition d'opérer avec une chute de potentiels suffisante, 2 volts pour une longueur de $0^m,05$ par exemple. Cette tendance du courant n'est d'ailleurs pas à regretter, attendu que c'est la périphérie qui, grâce aux pertes par rayonnement, a besoin de la plus grande somme de chaleur.

Remarquons que, par les procédés de Bénardos, on peut opérer avec un courant faible, même pour réunir de grandes surfaces, parce qu'on peut *souder successivement les parties des sections* en contact; tandis que dans le mode Thomson, le courant doit *souder toute les surfaces en une fois.* La nécessité d'assurer, pour les intensités énormes parfois requises [§ 355], un contact suffisant des mâchoires avec les pièces à souder, est un point délicat du mode par rapprochement.

Digitized by Google

338. Accroissement de résistance des métaux avec la température. La fig. 18 donne, d'après Hopkinson, des diagrammes indiquant l'accroissement de résistance des fils d'acier avec la température.

A acier doux,

B corde de piano dur,

C. fil d'acier manganèse.

Ces quelques courbes suffisent pour montrer combien la loi d'accroissement est variable d'un métal à l'autre.

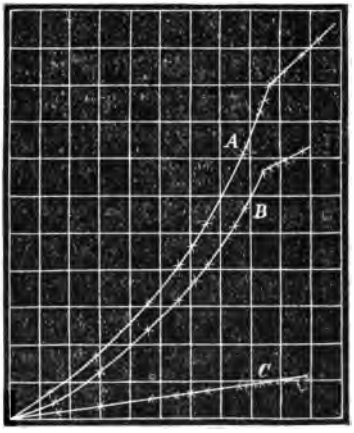


Fig. 18.

339. Consommation d'énergie pour la soudure électrique. Le tableau [§ 333] nous donne à cet égard des renseignements intéressants. Si, des chiffres de la cinquième colonne, nous retranchons ceux de la troisième (chaleurs de fusion), nous obtenons des nombres qui, multipliés par un coefficient (50 p. c. par exemple) tenant compte des pertes, nous donnent les nombres de calories nécessaires (C) pour amener les métaux au voisinage du point de fusion. Ces chiffres multipliés par 2,5 nous donneraient les grammes de charbon à consommer par kilog. de métal amené à la température voisine du point de fusion, nécessaire pour la soudure. On pourrait ensuite comparer ces consommations à celles du mode de soudure ordinaire.

Pas plus que pour la fusion, la comparaison faite ainsi ne serait sans doute à l'avantage du procédé électrique desservi par des moteurs à vapeur ; mais ce n'est là qu'un côté de la question. Le mode électrique permet des applications toutes spéciales et pourra, dans certains cas, réaliser le travail dans de meilleures conditions [§ 360, 361 et 366].

340. Détermination des constantes du courant.

Digitized by Google

Le calcul exposé [§ 334] s'applique ici. La détermination de C se fait comme il est dit [§ 339] et R, résistance du contact, comprendra la force contre-électromotrice (36 volts environ), si l'on opère par arc voltaïque.

341. Comparaison des procédés par incandescence et par arc voltaïque. Le mode de soudure *par rapprochement* paraît devoir l'emporter sur l'autre dans la plupart des cas. Les avantages du premier sur le second sont dus à l'emploi de courants aternatifs d'une part et d'autre part au mode de soudure lui-même.

Avantages dus à l'emploi de courants alternés :

1. Les courants alternatifs, le fait a été bien constaté, ont un rendement calorifique supérieur à celui des courants continus. Ce fait est attribué au renversement de magnétisme du métal, d'où résulte une sorte de frottement visqueux entre les molécules, lequel produit de la chaleur et est une fonction du nombre d'alternations et de l'intensité des courants alternatifs.

M. Precce cite comme exemple un fil de fer qui exigeait, pour se fondre, 122 ampères en courant continu et 22 ampères seulement en alternatif.

On a constaté aussi que les courants alternatifs se portent surtout à la surface des conducteurs. Ils ne gagnent le centre des pièces que pendant la soudure même, à mesure que la résistance des parties périphériques augmente avec l'échauffement. D'après M. Morday, une tige de fer de $0^m,075$ de diamètre présente au passage d'un courant de 250 alternances par seconde, une résistance à peu près égale à celle d'un tube de même diamètre et de $0^m,012$ d'épaisseur.

2. Les dynamos alternatives, convenablement combinées, ont un rendement très élevé, parce qu'elles ne donnent le courant que par intervalles, tournant sans charge quand on n'opère pas la soudure.

3. Les installations par arc voltaïque nécessitent un grand

Digitized by Google

nombre d'accumulateurs, qui puissent permettre des groupements différents, selon le diamètre des pièces à souder ; aussi, sont-elles plus coûteuses et moins simples que les installations par courants alternés, qui font usages de transformateurs.

4. L'emploi des transformateurs permet de se servir de courants primaires à plus haut potentiel, moins coûteux à transporter, et de ne transformer ainsi le courant en chaleur que dans le voisinage immédiat du contact.

Avantages dus au mode de soudure.

1. En pressant progressivement les deux pièces à souder l'une contre l'autre à mesure que la soudure s'opère, on se trouve dans les conditions d'un travail méthodique. L'homogénéité des surfaces rapprochées et partant la conductibilité de la partie en soudage, augmentent régulièrement, tandis que, du chef de l'échauffement progressif, cette conductibilité diminue. Il en résulte une plus grande facilité pour la soudure des profils compliqués.

2. Le métal soudé par rapprochement n'est pas arraché comme celui qui est soudé par l'arc.

3. Le métal seulement ramolli par l'incandescence n'acquiert pas la texture cristalline du métal fondu dans le procédé par arc.

4. Enfin, le courant fourni pour le mode par incandescence, s'il atteint parfois jusque 50000 ampères, ne dépasse pas $0^{volt},05$ ce qui évite tout danger d'accident pour les ouvriers.

Digitized by Google

CHAPITRE II.

Soudure par arc (de Bénardos).

342. Manche à souder. Le porte-charbon (fig. 19) est formé de deux barreaux de cuivre A F traversés vers la tête

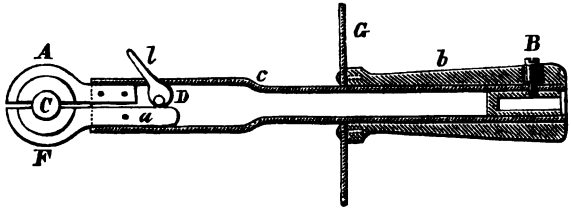


Fig. 19.

par un trou circulaire qui reçoit le crayon C pincé par un anneau glissant. Le câble flexible qui amène le courant se fixe à la borne B au manche de cuivre qui passe à travers une gaine de bois *b*. Une garde métallique G protège l'ouvrier contre les éclats de métal. Le porte charbon peut être débrayé par *al*D. L'ouvrier, pour préserver ses yeux contre l'éclat de l'arc, porte un masque en soie enduit de résine, muni d'un cadre mobile avec verre de couleur et d'ouvertures pour la respiration. On peut remplacer le masque par un cadre que l'ouvrier tient de la main gauche et qui est muni d'une garde en carton. Pendant le travail, on refroidit fréquemment le porte-crayon dans l'eau. L'ouvrier se garde d'inhaler les vapeurs métalliques, qu'on pourrait d'ailleurs chasser par un jet d'air.

Le diamètre des crayons varie avec le travail à faire. Pour de petits ouvrages, des crayons de $0^m,0015$ suffisent avec quelques accumulateurs; pour braser d'épaisses feuilles de tôle,

Digitized by Google

les baguettes ont plus de $0^m,006$ de diamètre. Le crayon forme le pôle positif, supprimant ainsi, autant que possible, les chances d'oxydation du métal à la soudure.

343. Constantes du courant, générateurs, commutation. Le procédé de Bénardos se caractérise encore par ce fait que c'est l'outil qui est portatif; mais l'installation dans une usine doit être aménagée de façon à opérer aussi bien sur de petites pièces que sur des pièces très lourdes. D'autre part, il est préférable de n'avoir qu'une source unique d'électricité. L'opérateur doit donc disposer d'un moyen facile pour obtenir à volonté tel nombre de volts et d'ampères; les bobines de résistances, outre que le moyen serait coûteux, (puisqu'on consommerait en pure perte l'énergie calorifique absorbée par [elles), seraient insuffisantes. M. de Bénardos a donc préféré interposer, entre la dynamo et le soudeur, une batterie d'accumulateurs. A son atelier de Saint-Petersbourg, le courant de la dynamo D (fig. 20) passe dans les accumula-

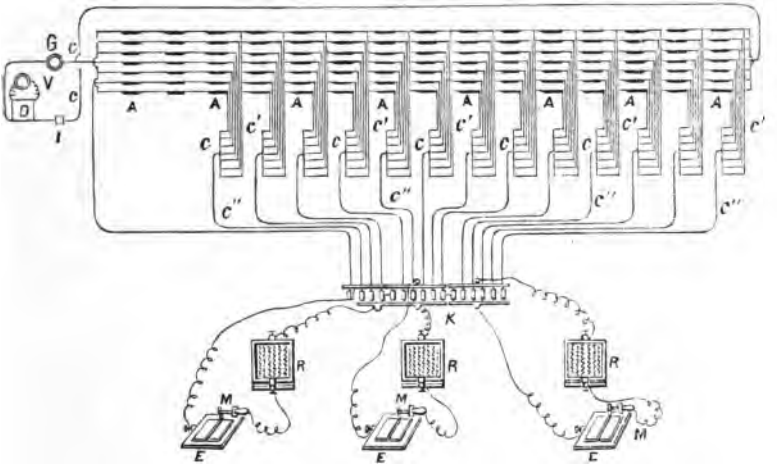


Fig. 20.

teurs par les conducteurs *c*. La batterie est divisée en plusieurs groupes A. Des accumulateurs, le courant passe par les conducteurs *c'* aux commutateurs de réunion en quantité C et de

Digitized by Google

ces commutateurs, par les conducteurs c'', au commutateur général K. Les enclumes E et les charbons M sont reliés à ce commutateur K par des conducteurs comprenant un rhéostat R.

En enlevant une cheville, un nombre d'accumulateurs, ordinairement cinq, est isolé.

Le commutateur-général K est triple pour les trois charbons; les conducteurs y sont reçus dans des bornes fixées à des tringles verticales, assemblées par encoches à d'autres tringles horizontales. Ces tringles sont munies d'ouvertures coniques qui peuvent recevoir les chevilles. Tout l'appareil est établi sur une table de marbre fixée au mur.

En plaçant les chevilles dans les diverses ouvertures, on obtient divers couplements d'accumulateurs. G est un ampèremètre, V un voltmètre, I un interrupteur.

Chaque rhéostat R est composé de 5 cylindres en graphite placés dans un cadre en bois. Chaque cylindre a une résistance de $0^{ohm},2$; de telle façon qu'en réunissant ces 5 cylindres en tension ou en quantité, ou par groupes, ce qui est obtenu par un système de commutation, on peut mettre en circuit une résistance variant depuis $0^{ohm},04$ jusque 1 ohm.

Le conducteur du pôle positif est fixé à l'enclume E ou directement au métal par des pinces mobiles. Le conducteur du pôle négatif est fixé au manche à souder.

344. Soudure des tôles. Les bords à souder sont biseautés. On les rapproche en remplissant leur chanfrein de petits morceaux de fer à mesure que l'arc les fond, avec ou sans addition de fondant. Ce fondant peut être de l'argile sableuse pour le fer, du borax ou du sel ammoniaque pour le cuivre.

345. Soudure en dessous. M. de Bénardos propose de maintenir le métal en fusion sur le joint à souder, par l'attraction d'un électro (?).

346. Soudure verticale. On maintient le métal fondu

Digitized by Google

comme dans un moule mobile, entre deux blocs de graphite, qui sont promenés le long du joint à mesure que la soudure avance.

347. Soudure bout à bout. On juxtapose les deux barres ; l'une est fixe, l'autre, prise dans un manchon de tour relié au pôle positif, tourne lentement à mesure que l'arc opère la soudure.

348. Soudure des fils. On coiffe les extrémités recourbées d'un anneau que l'on fond en un bouton.

349. Perçage et rivure de tôles. Le procédé électrique supplantera difficilement le mode ordinaire pour ces deux opérations. L'installation est facile à imaginer.

350. Propriétés mécaniques de la soudure par arc. Un barreau de fer de $0^{m},015$ d'épaisseur, obtenu par les gouttes de métal tombées à la soudure et tourné à $0^{m},010$ de diamètre, donna une tension de rupture de $35^{kil.},5$ par millim. carré, avec un allongement de 17,5 p. c. et une section d'arrachement fibreuse, comme pour l'acier doux (de Bénardos).

La composition des métaux serait modifiée aussi peu que possible, comme le montrent les analyses suivantes :

	Acier		Fer	
	brut	fondu	brut	fondu
Carbone	0,43	0,25	0,34	0,14
Silicium	0,04	traces	traces	traces
Manganèse	0,50	0,25	0,50	0,23
Soufre	0.04	0,04	0,14	0,09
Phosphore	0,08	0,07	0,12	0,11

351. Application des procédés de Bénardos. Ces procédés pourraient, d'après l'inventeur, être appliqués aux objets suivants :

1. Réparations d'objets en fonte, fer forgé, acier, etc.
2. Soudure de tubes à fumée et objets semblables.
3. Construction et réparation des chaudières à vapeur.
4. Fabrication des chaînes.

Digitized by Google

5. Soudure étanche des tonneaux métalliques, tubes, chaudières, gazomètres, etc.

6. Exécution des travaux de ferblantier.

7. Réunion des conducteurs électriques.

8. Construction des coques de bâteaux à vapeur.

9. Réunion, fusion, changement de forme des pièces en métaux réfractaires à la fusion, platine, iridium, etc.

10. Fabrication d'outils de toute espèce formés de deux métaux différents.

11. Réunion et séparation des pièces métalliques sous l'eau.

12. Fermeture des fentes dans les coques métalliques des navires (également sous l'eau) (??).

Il cite la réparation d'une chaudière tubulaire qui n'a pris que 3 heures, alors que la réparation par les moyens ordinaires eût exigé plusieurs jours, et celle d'un volant en fonte, cassé en plusieurs pièces, qui aurait été brasé en quelques heures.

Digitized by Google

CHAPITRE III.

Soudure par rapprochement.

SOUDURE DIRECTE (THOMSON).

352. Principe du soudeur Thomson. Pour obtenir un courant de haute intensité et de faible potentiel, M. Thomson fait usage d'un transformateur ; l'alternateur est relié à la bobine primaire. La bobine secondaire est formée de quelques spires d'un gros câble en cuivre de résistance négligeable. Le circuit primaire contient un brise-courant et un rhéostat qui permet de modifier l'intensité du courant. Les extrémités de la bobine secondaire sont en communication électriq^e^ avec deux pinces métalliques, dont chacune maintient une des pièces à souder. Une vis permet de rapprocher l'une des mâchoires, qui est mobile, de l'autre qui est fixe et de presser ainsi l'une contre l'autre les parties à souder.

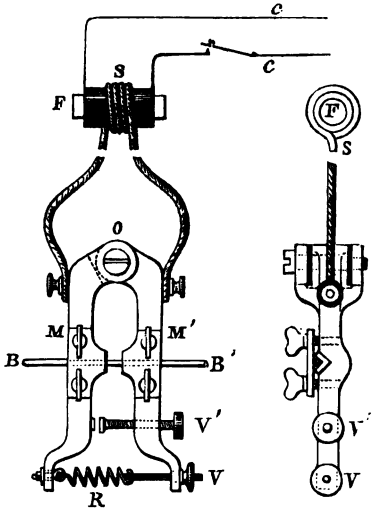


Fig. 21 et 22.

353. Premier dispositif. Dans le dispositif représenté par les fig. 21 et 22, les courants alternatifs primaires, amenés par les conducteurs

Digitized by Google

c autour du noyau de fer doux F, se transforment dans les gros fils S du circuit secondaire. Les courants transformés sont transmis aux machoirs MM′ articulées en O, auxquelles sont attachées les extrémités des barres à souder BB′. Ces barres sont poussées l'une contre l'autre par un ressort R dont la tension est réglée par une vis V. Au moyen d'une vis V′, on peut écarter les mâchoires et dériver le courant.

354. Forges Thomson exposées à Paris (1889). On pouvait en voir 4 modèles, dont les conditions de fonctionnement sont relevées dans le tableau page 317. Nous décrirons seulement le modèle n° 1.

La dynamo à courants alternés est (fig. 23) excitée par une machine spéciale enroulée en shunt, dont le circuit porte un rhéostat. Un autre rhéostat est intercalé dans le circuit alternatif allant au transformateur de la forge.

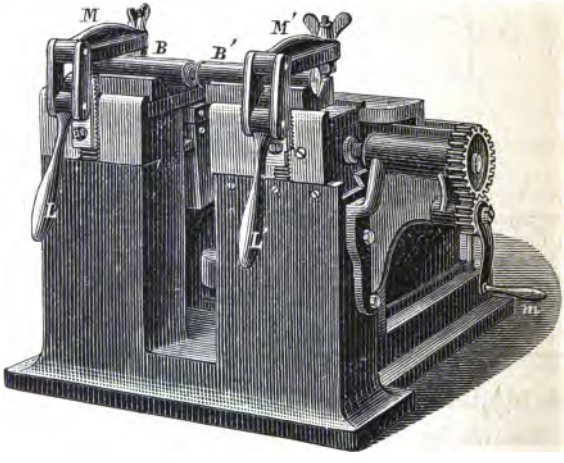


Fig. 23.

La table à souder porte deux mâchoires en cuivre, MM′ isolées électriquement et qui permettent la fixation des pièces à souder BB′ par les leviers LL′. Ces deux mâchoires, portées par des glissières, peuvent être rapprochées au moyen d'une forte vis, munie d'un déclic et de deux vis de serrage, manœuvrée par une manivelle m.

Digitized by Google

	INSTALLATION			
	N° 1 pour barres de 25 à 30 millimèt.	N° 2 pour barres de 12 à 25 millimèt.	N° 3 pour fils de 5 à 10 millimèt.	N° 4 (automat.) pour fils de 0,9 à 4 millimètres.
Composition	1. Dynamo à 6 pôles.	1. Dynamo à 4 pôles (une partie de l'induit forme excitatrice).	1. Dynamo à 2 pôles (une partie de l'induit forme excitation), avec étaux et rhéostat.	1. Dynamo à 4 pôles (une partie de l'induit forme excitatrice).
	2. Excitatrice séparée à 2 pôles.	2. Transformateurs avec étaux et rheostat.	—	2. Transformateur avec étaux et interrupteur automatique du circuit.
	3. Transformateur avec étaux et rhéostat.	—	—	3. Régulateur d'intensité appelé « bobine de réduction » intercalé entre la dynamo et le transformateur.
Force du courant transformé	1 volt 30000 à 40000 ampères.	1 volt 15000 à 20000 ampères.	— —	— —
Force du courant de la dynamo	300 volts 120 ampères.	300 volts 60 ampères	20 volts 4000 à 6000 ampères	— —

355. Modèle récent. Une récente installation, plus puissante, présente les conditions suivantes :

Courants primaires — 125 ampères, 300 volts.

Courants secondaires — 20000 à 30000 ampères, $0^{v},5$.

L'intensité de ces derniers courants est estimée par le travail fourni.

Le transformateur (fig. 24 et 25) a son noyau formé de tôles de fer F en forme de disques. Dans le trou du milieu est enfilé

Digitized by Google

un tube de cuivre S qui forme la moitié du circuit secondaire. L'autre moitié est formée par de fortes prises de courant, par les étaux et les pièces à souder. Ce circuit secondaire n'a donc qu'une seule spire.

Les bobines primaires, à spires nombreuses, sont enroulées, un des brins P dans le trou intérieur et l'autre extérieur. Quand on veut opérer la soudure, on tourne la manette, les deux pièces à souder se trouvent pressées et le circuit secondaire étant fermé, la soudure se fait en quelques secondes.

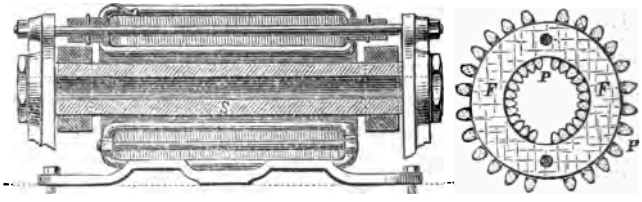


Fig. 24 et 25.

Les parties conductrices, en dehors de la forge, sont refroidies par un courant d'eau froide.

356. Conditions de la soudure par rapprochement et soins apportés par l'opérateur. La soudure ne peut réussir, cela va de soi, que dans les cas où il n'y a pas de trop grandes différences de température entre les points de fusion, les résistances électriques spécifiques et les conductibilités calorifiques des corps à souder.

On conçoit aussi que la section des pièces à souder, pour un courant donné, dépend de leur conductibilité électrique; le plomb, par exemple, qui est très résistant, pourra être soudé sous des sections relativement grandes. La première précaution à prendre est d'aviver les extrémités, ce qui permet d'obtenir un bon contact électrique avec les écrous de serrage. On a soin aussi de nettoyer les bouts à souder et d'y projeter un peu de poudre de borax après les avoir rapprochées. Pour les métaux à point de fusion bas (plomb, étain, etc.), on y met

Digitized by Google

un peu de chlorure de zinc, de résine ou de suif. Si les pièces à souder sont de même métal et de même section, on leur donne la même saillie de chaque côté des écrous; sinon, la pièce la plus petite ou la plus fusible doit avoir une saillie moindre : on favorise ainsi l'échauffement de l'autre pièce.

Les pièces bien fixées et rapprochées, on lance le courant primaire. La température s'élève, les pièces se pressent davantage l'une contre l'autre par le fait du ramollissement et du ressort qui tend à les rapprocher. La soudure se propage en rayonnant du centre vers la surface.

L'opérateur doit reconnaître la température soudante à la couleur du métal ou, pour les métaux qui fondent avant d'atteindre la température lumineuse, à son degré de ramollissement. Les pièces doivent être l'objet d'une continuelle observation, sauf pour les appareils de soudage automatiques, pour lesquels les conditions sont réglées une fois pour toutes. La température est réglée par la graduation du courant. Si les pièces sont pressées trop fortement l'une contre l'autre, le métal prend une texture grannulaire. Une pression ou un martelage latéral est à conseiller pendant la soudure, pour donner à celle-ci plus de résistance et conserver aux pièces à réunir leur section primitive dans la partie soudée. Quand on ne permet pas aux pièces de se rapprocher, un bruit intense se produit dans le circuit secondaire; parfois même une rupture de circuit accusée par un bruit sec, une étincelle et la projection de parties métalliques, à une distance qui atteint parfois 2 mètres.

M. Thomson a trouvé que la distribution du courant alternatif peut être aisément contrôlée par l'accroissement ou la diminution de la self-induction aux différents points de la section du barreau, accusée par la proximité d'une masse de fer magnétisable. Ce principe a été appliqué de différentes façons pour gouverner la distribution de l'effet calorifique et aussi pour empêche le courant de passer en trop grande quan-

Digitized by Google

tité dans la partie continue d'une barre cintrée, dont on veut souder les deux extrémités pour en faire un anneau.

On a pu souder le bismuth, l'antimoine, l'aluminium et le magnésium. Ce dernier surtout exige des précautions spéciales, parce qu'il est très oxydable; mais on y arrive parce qu'il fond avant de s'*allumer* et qu'en pressant les pièces à réunir, l'oxyde formé est refoulé vers la surface et remplacé par du métal sain. La soudure du laiton est plus difficile; elle exige un courant plus fort parce que ces alliages accusent, par l'élévation de la température, une moindre augmentation de résistance.

Les métaux les plus conducteurs de la chaleur, comme le cuivre, sont plus difficiles à souder.

L'emploi de fondants doit se faire, d'une manière générale, pour souder les métaux plus facilement fusibles que leurs oxydes (laiton, etc.). Le cuivre, le fer se soudent bien sans flux.

357. Puissance du moteur. Le moteur ne doit pas avoir une puissance égale au maximum du travail demandé : la soudure dure 2 minutes au plus et le volant joue le même rôle qu'un coup de balancier au moment où le courant passe.

La puissance à fournir est inversement proportionnelle au temps; elle semble être proportionnelle au diamètre élevé à la puissance 2 ou 3, avec une légère variation résultant des variations dans la conductibilité thermique du métal.

358. Energie absorbée et durée de la soudure. Le travail fourni ne parait pas être en relation simple avec l'étendue des soudures effectuées. Ainsi, pour des barres de fer de $0^m,012$, il faudra 10 chevaux et 8 à 10 secondes, tandis que pour des pièces de $0^m,025$, il faudra 20 chevaux pendant 40 secondes.

La forge que nous avons vu fonctionner à Paris soudait en 8 secondes des tiges de fer de $0^m,008$ de diamètre avec des courants de 1000 ampères et 2 volts.

On rapporte que des ronds de $0^m,0125$ et de $0^m,025$ sont soudés respectivement en 6 et 45 secondes, que des barreaux de

Digitized by Google

$0^m,05$ de diamètre sont soudés par 15000 ampères et 70 ch.-vap. en 50 secondes.

Sir F. Bramwell (1) a exécuté un grand nombre d'expériences avec le soudeur Thomson de 40000 watts. On souda entre autres 80 barres de $0^m,030$ de diamètre en 3 heures 9 minutes de travail actif, soit $2\frac{3}{4}$ minutes par soudure. Cette durée se décompose comme suit :

Fixat^n du fer dans les mâchoires et portée au rouge soudant	26	secondes.
Pleine chauffe et enlèvement du fer	11	»
Forge sur l'enclume.	15	»
Remise en pleine chauffe	21	»
Seconde chauffe et reprise de la pièce.	10	»
Complément des soudures sur l'enclume	32	»
Apport d'une nouvelle pièce à souder	20	»

Il faut en outre tenir compte que les deux opérateurs étaient des électriciens et non des forgerons.

Un forgeron employait 3 heures pour faire 44 soudures par le procédé usuel, soit 400 secondes par soudure au lieu de 135 et une dépense totale de 80 kil. de coke à sa forge.

La puissance absorbée par l'opération de la soudure varie considérablement pendant ses différentes phases.

La puissance effective indiquée du moteur était en moyenne, pendant la soudure, de $23^{chev.-v.},5$; elle oscillait entre un maximum de $50^{chev.-v.},7$ et un minimum de $10^{chev.-v.},98$. La puissance électrique employée à la soudure variait de 17 à 20 chevaux suivant la rapidité de l'opération. Une barre de $0^m,020$ de diamètre se soudait en 16 secondes avec une puissance électrique de 14 chev.-v., et il fallait $33^{ch.-v.},4$ pour souder en 28 secondes des barres rectangulaires de $0^m,065 \times 0^m,030$ qui, à section égale, exigeraient plus de travail que les barres rondes.

359. Propriétés mécaniques de la soudure par

(1) « *The Application of Electricity, to Welding, Stamping and other cognate Purposes* », notice lue au meeting du 15 Avril 1890, de « *The Institution of Civil Engineers* ».

Digitized by Google

rapprochement. *Résistance à la traction.* Elle varie entre 90 et 100 p. c. de celle du métal sain, pour les soudures bien exécutées. Dans les essais de M. Kirkaldy, elle atteignait 92 p. c. de celle du métal (fer), tandis que les soudures faites à la main n'atteignaient que 89 p. c. Dans les essais faits à l'arsenal de Watertown (Etats-Unis) par le colonel Parker, la rupture s'est produite autant de fois à la soudure qu'à une certaine distance (2 à 9 pouces) de la soudure; la texture n'était guère modifiée [*The Engineer*, n° du 27 Juin 1890].

Résistance à la flexion. Les soudures à la main résistent mieux que les soudures électriques, au pliage à froid; elles se criquent sous un angle de 138° au lieu de 66°, limite du pliage des soudures électriques. Cette différence peut être attribuée à ce fait que, dans la soudure électrique la pièce n'a été chauffée que sur une faible longueur. Pour avoir des résultats comparables, il faudrait mettre d'abord les soudures dans les mêmes conditions par un recuit. Cette observation paraît d'autant plus judicieuse que les deux soudures résistent à peu près également bien au pliage à chaud, les angles limites du pliage étant 144° pour la soudure électrique et 147° pour la soudure ordinaire.

360. Avantages de la soudure électrique. Elle se prête facilement aux formes les plus diverses; c'est ainsi qu'elle permet de souder deux câbles en fil de fer, par la fusion de leurs aboutements, en une barre solide sur une faible longueur. On a inauguré par ce procédé la fabrication des projectiles d'artillerie, obtenus en soudant la tête ou pointe, qui est en acier dur, à l'arrière, qui est creux et en métal plus doux. Les deux pièces sont réunies ainsi sans aucun joint à vis. Elle convient parfaitement aussi à la fabrication des anneaux tubulaires d'une pièce. Enfin, on peut, par ce procédé, souder non seulement le fer et l'acier, mais une foule de métaux ordinairement réfractaires à la soudure.

Sir Bramwell cite entre autres les métaux et alliages sui-

Digitized by Google

vants : cuivre, bronze, laiton, aluminium, argent, étain, or, plomb, nickel, zinc, cobalt, platine, manganèse, bismuth, or sur platine, fer sur acier, laiton sur fer, cuivre sur fer, bronze sur fer, cuivre sur laiton.

361. Jugement porté par le Conseil de l'Amirauté des Etats-Unis sur la soudure par rapprochement : «Nous estimons qu'actuellement le procédé de soudure électrique Thomson donne pratiquement la possibilité de souder le fer forgé, la fonte, le laiton et le cuivre, depuis les fils les plus fins employés dans la distributton de l'électricité jusqu'aux barres de $0^{m},062$ de diamètre (2,5 poùces) et de souder des tuyaux de plus fort diamètre; de souder des métaux différents et des pièces de sections variées; de réunir par la soudure les extrémités des câbles en fils métalliques et de former des anneaux soudés de petit ou de grand diamètre. Les opérations qui ont permis d'obtenir ces résultats ont été conduites sur différentes machines et, bien qu'aucune de celles-ci ne soit propre à tous les usages, il serait possible d'en construire une avec des jeux de mâchoires se prêtant aux différents travaux à exécuter. Au point de vue de la résistance des pièces soumises à ce traitement, pour la majorité des échantillons essayés, la rupture ne s'est pas produite à la soudure, mais à une faible distance de celle-ci, dans la partie du métal qui avait été plus ou moins affectée par l'élévation de température, et le même fait se produisait dans la méthode ordinairement appliquée.

» La soudure électrique rend possibles, dans le travail des métaux, beaucoup d'opérations considérées jusqu'ici comme impraticables à la forge. L'opinion unanime de la commission est que, pour les navires construits presque entièrement en fer ou en acier et où le métal tend à être la seule matière employée, la soudure électrique n'est pas seulement désirable, mais assure des économies de dépenses, de temps et de main-d'œuvre.

Digitized by Google

» Elle n'est pas seulement capable de faire une bonne partie du travail demandé à la forge, mais encore bien des choses jugées jusqu'ici impossibles. Avec elle, les tubes de chaudières presque sans valeur qui encombrent les arsenaux pourraient être remis en état et on diminuerait les approvisionnements des tubes de rechange et autres emportés sur les navires.

» Notre conviction est que, à terre et sur mer, le procédé Thomson rendrait de grands services pour les motifs suivants :

» Il peut être employé pour souder des tiges cassées sans altérer ni leur longueur ni leur forme ; pour souder des tubes, des fers d'angle ou d'autre forme compliquée ; pour souder le cuivre, le laiton, le fer, etc. ; pour chauffer les métaux avant de les forger, tremper, etc. ; pour souder des câbles métalliques. »

C'est, ajoute le rapporteur, « l'avis unanime de la Commission que, sur les navires actuels entièrement construits en métal, la soudure électrique est non seulement utile, mais aussi économique de temps, de travail et d'argent, et qu'elle augmenterait l'efficacité du navire en tout état de service. »

362. Prix de revient de la soudure par rapprochement. Il paraît être, dans le cas particulier assez étendu de barres de $0^m,020$ à $0^m,030$ de diamètre, inférieur à celui de la soudure ordinaire ; il ne dépasse guère $0^{fr.},03$ par centimètre carré de section soudée, dont $\frac{1}{5}$ environ, ou $0^{fr.},01$ seulement, pour la main-d'œuvre.

Mais, dans le cas où la force motrice ne serait pas uniquement consacrée à la soudure, le prix de revient de la soudure de deux barres de $0^m,030$ de diamètre serait à peu près le suivant [*The Engineer*, 28 Février 1890, p. 174] :

	Centimes.
Main-d'œuvre, forgeron et son aide	5,8
Charbon du moteur, à 25 fr. par tonne	1,6
Amortissement partiel du moteur (22 chev.)	2,3
Entretien, huile, partie du salaire du mécanicien à 55 c^{mes} par heure	2,3
Amortissement de la dynamo et du soudeur	2,6
Surveillance, entretien, réparation, graissage.	3,3
Total	15,6

Digitized by Google

363. Applications particulières. Parmi les applications particulières de la soudure électrique, on peut citer celle faite par M. Webb aux ateliers de Crew (Angleterre) avec trois machines, pour la soudure des bouts de tubes, des forets brisés, des têtes de vis, etc. M. Thomson a construit une forge pour souder des tubes épais de 6 pouces de diamètre; le courant a 70000 ampères.

La *brasure* s'opère bien par l'électricité : dans la grande fabrique de vélocipèdes de Hartford (Connecticut), on brase des tubes à des pièces d'acier en faisant fondre, par le passage du courant, un fil de laiton enroulé plusieurs fois autour du joint à braser. A la fabrique de fils télégraphiques de « *Cooper Herwitt and C°* », on emploie régulièrement l'électricité pour la soudure des fils galvanisés; cette soudure ne nuit en rien à leur conductibilité. Des fils de laiton ainsi soudés supportent parfaitement la filière. Aux ateliers de la « *Fifth Whell C°* » (New-York) on soude à l'électricité en quatre minutes, par simple rapprochement, des couronnes de chevilles ouvrières pour bogies à section en U, qui exigent, par le procédé ordinaire, un travail de 7 minutes.

La maison *Bichop*, de New-York, fabrique par soudure électrique des fils de cuivre de longueur quelconque. Plusieurs *carrosseries* l'ont appliquée à la fabrication des bandages de voitures. Enfin, on l'a installée dans plusieurs arsenaux.

Soudures curieuses. On rapporte comme travaux délicats les soudures suivantes :

Mèche américaine dans la partie filetée,

Barre composée d'acier, de laiton et de cuivre soudés bout à bout,

Lame de canif cassée et resoudée sur le talon sans enlever la monture en écaille du manche, etc.

Le rivetage peut aussi s'opérer, soit en laissant le rivet indépendant, soit en soudant les deux têtes aux tôles à réunir.

Digitized by Google

SOUDURE INDIRECTE

364. Principe. Dans son procédé de soudure indirecte, M. Thomson soude les métaux peu réfractaires par la chaleur d'un conducteur séparé, de forme appropriée à celle des pièces à réunir et qui est porté au rouge par le courant. C'est un véritable fer à souder électrique.

365. Soudure automatique. M. Thomson a fait l'application de ce système à la soudure automatique et rapide d'une série de pièces, toujours les mêmes, telles que des fonds de boîtes.

Le courant arrive par le câble C (fig. 26 à 28) au contact B. De là, successivement par les touches T et les barres E, aux fers à souder F, à mesure que la courroie B fait tourner le disque D. Le courant traverse le fer sous BB′ puis sort par B′C′. Les pièces à souder, placées sur les pistons P, montent avec eux, grâce à la rotation des disques D et D′ le long du plan incliné circulaire I I′, qui les serre en J sur les fers à souder. La pièce étant serrée, le fer à souder passe en BB′, rougit, produit la soudure. Après le passage du courant, la soudure s'achève par le prolongement du serrage, tandis que le fer à souder se refroidit graduellement. Au retour en I′, les pis-

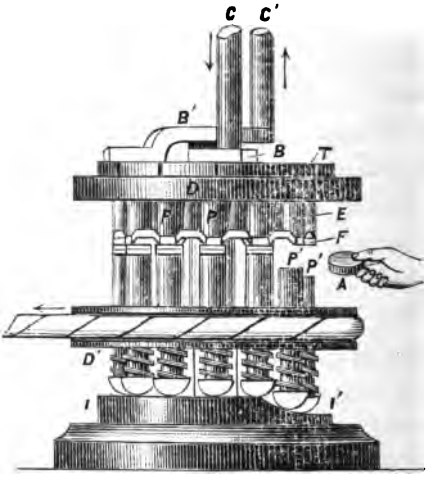


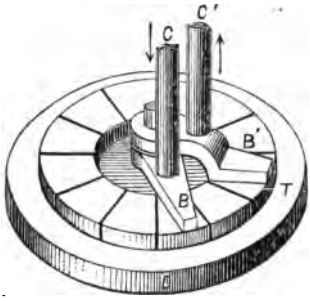
Fig. 26.

Digitized by Google

tons P', rappelés par les ressorts, retombent, lâchent les pièces soudées et sont prêtes à en recevoir de nouvelles.

Il serait préférable d'adopter une disposition pour laquelle le fer à souder travaillerait d'une façon moins intermittente et n'aurait pas le temps de se refroidir.

Fig. 27.



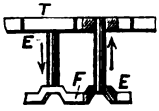


Fig. 28.

366. Avenir de la soudure électrique. Les conclusions suivantes se rapportent au procédé Thomson, mieux connu et qui parait plus pratique que le mode par arc : Si, d'une part, la consommation de charbon est souvent plus grande à la forge électrique, d'autre part, les procédés basés sur l'électricité peuvent s'appliquer dans bien des cas spéciaux, à l'exclusion du mode ordinaire et peut-être réaliser certaines opérations dans de meilleures conditions de propreté et de sécurité. Il pourra rendre service dans la soudure des objets moyens en séries, comme les projectiles, les boîtes de conserves, etc. Il pourra, avec l'électricité à domicile, faciliter les petits travaux d'orfèvrerie, etc., les rendre autogènes. Il facilitera les soudures difficiles, comme celle de l'aluminium et les réparations locales, resoudages de fontes fendues ou brisées et de petites pièces de machines sur place, etc.

Digitized by Google

CHAPITRE III.

Procédés divers.

PROCÉDÉS COFFIN.

M. Coffin préconise l'arc voltaïque pour la soudure des pièces petites et moyennes. Ses dispositifs sont le plus souvent une combinaison des deux modes types formant un procédé mixte; en voici quelques-uns.

367. Forge à rapprochement vertical. Les mâchoires *m m'* isolées (fig. 29) ont chacune une tige à souder et un charbon C. Le courant, passant du charbon aux tiges, porte celles-ci au rouge. On sépare alors les tiges des charbons par les vis V, on les amène l'une au-dessus de l'autre en glissant *m* sur B, puis on les presse, toujours par les vis V, et la soudure s'opère par rapprochement.

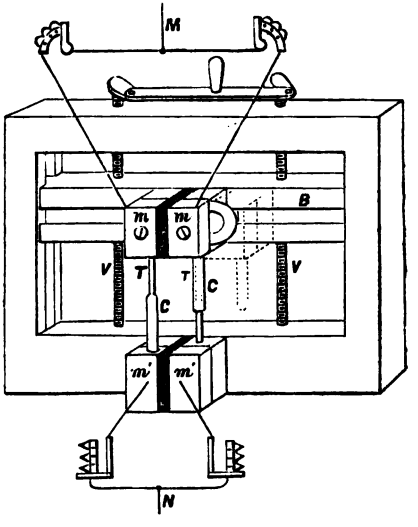


Fig. 29.

368. Forge à quadrant. Dans ce dispositif, les barres sont portées au rouge par le courant passant par le charbon et les tiges inclinées. Puis, après un rabattage horizontal qui

Digitized by Google

leur coupe le courant par des isolateurs, on les soude par rapprochement et martelage sur une enclume [*La Lum. élect.*, n° du 4 Octobre 1890].

On peut souder sans qu'il y ait contact entre le rouleau et les tôles, grâce à la chaleur produite par une série d'étincelles jaillissant sous le rouleau.

Si les bords des tôles présentent une échancrure, on remplace le rouleau par un charbon creux renfermant une tige de métal fondue par le courant. Des résistances variables permettent une distribution convenable du courant aux tôles et au rouleau [*La Lum. élect.*, n° du 4 Novembre 1890].

370. Influence d'un effort de traction. M. Coffin prétend qu'une légère traction, exercée sur le joint à la fin du soudage, améliore la soudure. Cette traction serait communiquée par des électros montés sur les tiges à souder et rendus actifs par le courant sondeur.

PROCÉDÉS RÉCENTS.

371. Soudure dans le vide. D'après M. Coffin, outre qu'elle évite l'oxydation, la soudure dans le vide diminue considérablement l'énergie consommée. Avec un vide de 0,10, on pourrait réaliser une économie d'énergie de 50 p. c.

372. Soudure des bandages. M. Coffin propose de souder les bandages en forçant le courant à traverser le joint, grâce à une rampe de becs de gaz qui, chauffant le bandage au point opposé au joint, élève la résistance de la partie continue, de façon à la rendre supérieure à celle du joint.

373. Soudure par rayonnement et par courants de Foucault. M. Dewey a proposé de souder les barres par le rayonnement d'une enveloppe portée au rouge par le courant et, dans un autre brevet, d'échauffer les pièces à souder par les courants de Foucault qu'y développent les variations du champ magnétique d'un électro dont les pôles

Digitized by Google

l'entourent et dont la bobine est excitée par des courants alternatifs.

374. Rivure Dewey pour les tôles. Les tôles à river sont séparées par une mince couche isolante de façon à forcer le courant à traverser le corps du rivet. Mais cette couche isolante, si mince qu'elle soit, doit rester interposée et donner une rivure défectueuse.

375. Soudure mixte. M. Fowler propose d'ajouter à la soudure électrique un chalumeau à gaz.

376. Fer à souder Miner. Une masse de cuivre est chauffée par le passage d'un courant très intense dans un fil résistant enroulé autour de sa tige, enveloppée d'une gaîne métallique isolée. L'enroulement peut être remplacé par un cylindre de charbon et la gaîne métallique par un cylindre de porcelaine qui retient mieux la chaleur [*La Lum. élect.*, n° du 4 Novembre 1890].

Digitized by Google

ONZIÈME PARTIE

TRIAGES MAGNÉTIQUE ET ÉLECTROMAGNÉTIQUE.

---

377. Historique. La première idée du triage électromagnétique est due à *Chenot*. On connaît les essais de réduction directe des minerais de fer, tentés par ce métallurgiste vers 1852; il obtenait du fer en éponge disséminé dans la gangue et les parties non réduites. C'est pour séparer le fer de ces matières non magnétiques mélangées qu'il eut l'idée de recourir à la force attractive des électro-aimants. Par l'électrotrieuse qu'il combina avec l'aide de *Froment*, la séparation ne pouvait bien se faire que dans le cas où l'on traitait des minerais en grains; cela se conçoit. D'ailleurs, la nécessité de recourir, pour la production du courant, à une batterie de piles (les seuls générateurs dont on se servit alors), d'un entretien difficile et d'un fonctionnement capricieux, explique son peu de succès.

M. *Vavin* construisit le premier séparateur magnétique. Le remplacement des électros par des aimants permanents fut cause que son appareil se répandit bientôt. Depuis quelques années l'emploi courant des dynamos et leur présence dans un grand nombre d'usines, où elles servent à l'éclairage, a permis de revenir aux électros. L'affaiblissement progressif des aimants permanents, la nécessité de les réaimanter de loin en loin et les appareils lourds et coûteux auxquels ils donnent lieu font que l'on préfère, dans beaucoup de cas, les aimants artificiels.

Digitized by Google

Aussi, rencontre-t-on aujourd'hui en assez bon nombre, aussi bien les trieurs électromagnétiques que les trieurs magnétiques.

378. Usage des trieuses. On emploie les trieuses :

1. Pour séparer, dans une masse métallique en grains ou en poussière, un corps magnétique des corps non magnétiques.

2. Pour séparer, dans une masse de minerai concassé en petits grains et réduit préalablement par les procédés ordinaires de réduction, un métal magnétique, ou un oxyde magnétique, des autres métaux ou oxydes et des gangues.

TRIEUSES MAGNÉTIQUES.

Nous ne nous arrêterons pas à décrire les trieuses formées de marteaux ou de bras enfilés sur un arbre rotatif, bras qui plongent tour à tour dans la matière à trier et sont, à leur sortie, râclés par une brosse séparatrice. Chacun peut imaginer de ces engins primitifs. Nous nous bornerons à décrire les modèles Hobson, Vavin et Collier.

379. Trieuse Hobson. Voici la série des faits qui s'y produisent à intervalles réglés par un mécanisme de cames et d'engrenages : Une partie de la matière à trier, chargée dans une trémie maintenue pleine, est poussée par une vis sans fin dans une cuiller articulée qui, basculant ensuite, laisse tomber son contenu dont la descente est réglée par une vanne, sur une table magnétique portée par un châssis d'aimants secoué par un excentrique. La matière, débarrassée de la partie magnétique, tombe au pied de la table magnétique; une brosse, manœuvrée par un bras spécial, remonte le dépôt magnétique en râclant la table et le pousse dans une trémie. Puis la même série de faits se reproduit [*La Lum. élect.*, vol. 38, page 486].

380. Trieuse Vavin. Elle a comme organes essentiels (fig. 30) deux cylindres superposés C C′ tournant dans le même sens, formés chacun de bandes de fer doux et de bandes de cuivre alternées, cylindres portés chacun sur un arbre par des

Digitized by Google

bras formés d'aimants en fer-à-cheval. Les deux pôles d'un aimant s'appuient, l'un contre un cercle de fer du cylindre, l'autre contre le cercle de cuivre voisin. Tout en assurant la solidité des diverses parties, cette disposition permet de rendre les deux pôles efficaces sans fermer le circuit magnétique.

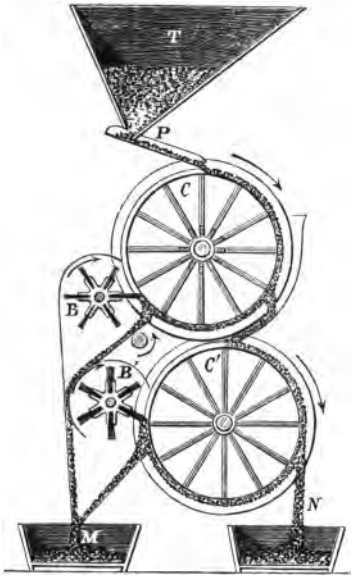


Fig. 30.

Les deux cylindres sont logés dans une caisse en tôle munie d'ouvertures convenablement disposées pour le passage de la matière à trier et des arbres rotatifs. Voici le jeu de l'appareil :

La matière, chargée dans la trémie T, passe par un plan incliné P animé d'un mouvement latéral de va-et-vient et se répartit uniformément sur la surface du cylindre C, sur lequel s'attache une partie de la substance magnétique. Le second cylindre C′ retient le reste et la partie non magnétique tombe dans la caisse de droite.

Le dépôt magnétique adhérent aux deux cylindres est râclé par deux brosses rotatives B et B′ et tombe dans la caisse de gauche. Le mouvement est communiqué de la poulie de transmission au plan incliné oscillant par une tringle et un excentrique, aux cylindres et aux râcloirs par un jeu d'engrenages [*La Lum. élect.*, vol. 5, page 346].

381. Trieuse W. Collier. Cet appareil, employé en Angleterre dans les arsenaux de l'Etat, se compose d'une série de petits aimants en fer-à-cheval, montés sur des traverses en bois portées sur deux chaines sans fin animées d'un mouvement continuel. Les rognures métalliques sont jetées dans un réser-

Digitized by Google

voir demi-cylindrique à la partie inférieure du système qui est incliné et parallèle à une table. Les particules magnétiques sont remontées à la tête de la table inclinée, où une brosse les détache à mesure et les fait tomber dans un conduit particulier [*La Lum. élect.*, n° du 16 Octobre 1886].

TRIEUSES ÉLECTROMAGNÉTIQUES.

382. Inconvénient des trieuses magnétiques. Outre leur poids considérable, les trieuses composées d'aimants permanents nécessitent des râcloirs pour détacher le dépôt.

Dans les trieuses électromagnétiques, il suffit de disposer les choses pour que chaque électro se déplace et soit alternativement actif, puis inactif. Le dépôt étant effectué sur la masse polaire et l'électro ayant dépassé une certaine position, le courant qui l'excite est interrompu automatiquement et le dépôt tombe de lui-même.

Quelques électrotrieuses sont construites d'après ce principe; dans d'autres, tels que les types Edison, Jaspard, Siemens les électros sont constamment excités et la séparation se fait souvent par ràclage.

383. Trieuse Chenot. Elle consiste en une roue verticale rotative, garnie à sa circonférence d'électros en rapport avec un commutateur fixé sur l'arbre. Trois des électros seulement reçoivent à la fois le courant. La roue tourne au-dessus d'une toile métallique sans fin passant sur deux cylindres rotatifs. Le minerai en poudre tombe sur ce transporteur et va passer sous les électros actifs, qui conduisent la matière magnétique au-dessus d'un plan incliné. A ce moment, devenus inactifs, ils la laissent tomber sur ce plan incliné. La matière non magnétique est transportée par la toile dans une autre trémie.

384. Trieuse Siemens. La trieuse Siemens (fig. 31 et 32) est un cylindre incliné à 25°, animé d'un mouvement de rotation

Digitized by Google

assez rapide et à l'intérieur duquel est admise la matière à trier. La séparation est opérée par une série d'électros circulaires très minces E, disposés à l'intérieur du cylindre, c'est-à-dire juxtaposés les uns à la suite des autres et dont la partie centrale représente l'intérieur du cylindre. Les électros portent un nombre de spires qui va croissant à mesure qu'ils sont plus rapprochés du pied de l'appareil ; le dépôt est ainsi régularisé sur toute la surface.

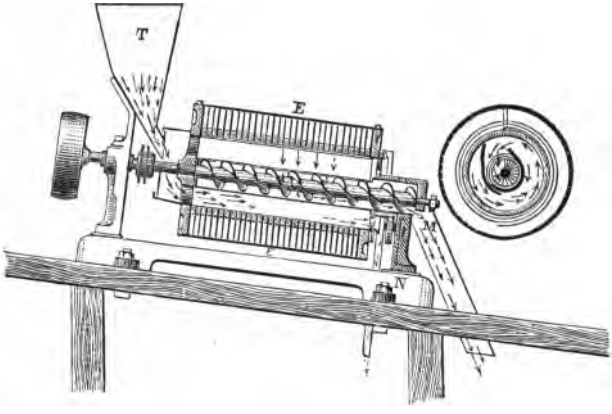


Fig. 31 et 32.

Dans l'axe du cylindre et indépendant de celui-ci est fixée une rigole en tôle ouverte par le haut et dont un des côtés, frottant contre la paroi supérieure du cylindre, forme râcloir. Ce chenal recueille ainsi les parties magnétiques ; une vis d'Archimède qui s'y meut les transporte, à travers le coussinet, en M dans une trémie de recettes. Les parties non magnétiques tombent continuellement en N dans une autre trémie, dans laquelle vient déboucher le cylindre séparateur.

385. Trieuse Ball & Norton. Le minerai en poudre tombe d'une trémie sur un tambour de bronze tournant à grande vitesse devant les électros fixes.

La plus grande partie des poussières non magnétiques est enlevée par un courant d'air qui lèche le cylindre inférieurement.

Digitized by Google

Les corps magnétiques se détachent du tambour au-delà du point où ils échappent à l'action des électros et tombent en se divisant en deux classes dans les trémies.

Quand on traite des minerais par voie humide, on fait arriver l'eau contenant la boue à traiter par un décanteur. Le courant d'air (que l'on pourrait d'ailleurs chauffer au préalable) évapore presque toute l'eau entraînée et les corps magnétiques se séparent presque secs [*La Lum. élect.*, n° du 7 Décembre 1881].

386. Trieuse Hilder & Scott. Un disque horizontal, portant des électros, tourne autour d'un arbre vertical sur lequel est placé un commutateur, disposé de telle sorte que la moitié des électros sont toujours excités et l'autre moitié inactifs. Le disque rase deux tables horizontales transporteuses dont la ligne de séparation, suivant le diamètre du disque, sépare les électros excités des électros inactifs. La matière à trier descend sur la table qui correspond aux électros excités et qui entraîne avec elle, dans une caisse, la matière non magnétique. Les électros abandonnent la matière magnétique sur la table jumellée qui l'emporte dans une autre caisse.

387. Trieuse Edison. Dans la trieuse Edison, la matière à trier tombe en nappe mince d'un bac B (fig. 33), par une rainure de $0^m,004$ de large, devant les pôles des électros E, disposés à côté l'un de l'autre, de manière à former un plan séparateur vertical, parallèle à la nappe de matière à traiter, occupant toute sa largeur et une hauteur suffisante pour assurer la séparation. La puissance des électros, la hauteur du plan séparateur et la distance de la nappe continue sont réglées de façon que la matière magnétique est seulement déviée vers les électros sans pouvoir s'attacher sur les pièces polaires ; la gravité doit donc toujours l'emporter sur la force attractive des électros, qui n'ont le pouvoir que de déplacer latéralement les particules magnétiques pendant leur chute. En d'autres termes la résultante oblique des deux composantes

Digitized by Google

normales l'une à l'autre passe, pour toutes les positions que peut occuper une grenaille, à une certaine distance du plan séparateur.

La matière magnétique tombe en M, le reste en N.

Pour assurer une descente régulière du minerai, le fond du bac B est attaché à quelques brins de corde tendus et passant sur un cylindre C, dont le broutement produit des trépidations qui forcent les poussières à tomber d'une façon continue.

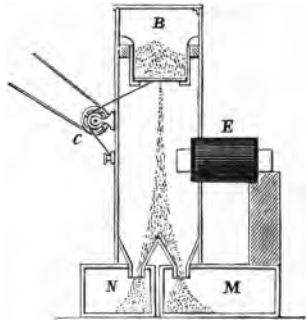


Fig. 33.

On peut combiner ce mode de séparation avec les modes ordinaires, particulièrement avec un courant d'air horizontal, lequel divise les matières non magnétiques par ordre de légèreté, en deux ou trois classes qui tombent dans leurs caisses respectives, échelonnées à partir de la verticale passant par le pôle de l'électro.

Cet appareil, si simple et si original, donne bien la note du génie inventif particulier au célèbre inventeur américain.

388. Trieur Moffat. Le minerai tombe sur des tambours en fer, qui tournent autour d'électros fixes, traversés par des courants alternatifs. Il en résulterait, suivant l'inventeur, une division de la matière en trois classes : les corps magnétiques, attirés sur le tambour en fer et détachés par des brosses, les corps métalliques non magnétiques, repoussés et les poussières non métalliques indifférentes [*La Lum. élect.*, n° du 5 Avril 1890].

389. Trieuse Kessler. L'appareil est formé d'un cylindre en fer doux soumis à l'action magnétisante d'un solénoïde parcouru par le courant d'une dynamo. Sur ce cylindre circulent deux chaines sans fin guidées par un galet en bois ; elles sont formées de lanières de cuir réunies par des languettes

Digitized by Google

parallèles en fer doux, armées de nombreuses pointes saillantes groupées en quinconces. Un coursier en bronze dirige et maintient le minerai sur la chaîne devenue magnétique par contact.

Un levier à contre-poids sert à régler la distance entre la chaîne et le coursier et permet à ce dernier de s'écarter dès qu'un obstacle s'oppose au mouvement.

Les particules magnétiques du minerai s'attachent aux pointes aimantées de la chaîne et sont entraînées jusqu'à ce qu'elles soient en dehors de l'influence magnétique du cylindre; elles se détachent alors et tombent dans un compartiment séparé. Une brosse rotative en chiendent, placée dans le plan de l'axe du galet fait tomber les grains de fer qui resteraient adhérents à la chaîne.

Aux mines de Mercadal (Espagne), on emploie le séparateur Kessler pour éliminer l'oxyde du fer magnétique de la calamine calcinée.

390. Trieuse Conckling. Le minerai est déversé au pied d'une courroie inclinée formant comme une table Brunton, sous laquelle se trouvent des armatures d'électros. La partie magnétique est remontée en tête, où elle est détachée par une brosse; le reste tombe au pied de la table.

391. Trieuse Jaspar. Deux électros en fer à cheval

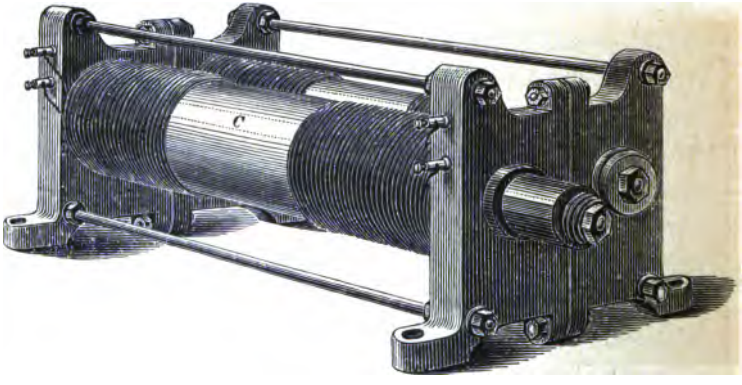


Fig. 34.

sont placés horizontalement en regard (fig. 34) par leurs pôles

Digitized by Google

de même nom. Les noyaux en fer doux se réunissent par des cylindres C d'un plus grand diamètre, lesquels représentent ainsi deux surfaces polaires, l'une positive, l'autre négative. Ces deux cylindres, espacés pour permettre le passage des matières à trier, tournent en sens inverse en faisant 35 tours par minute, à la façon d'un équipage de cylindres broyeurs dont le sens de rotation serait renversé. La matière magnétique, tombant d'une trémie entre les deux cylindres aimantés, est remontée par le mouvement et détachée par des râcloirs fixes convenablement disposés; elle est reçue dans deux trémies, une de chaque côté de l'équipage.

La matière non magnétique est recueillie sous les cylindres.

392. Renseignements numériques sur les trieuses. On trouve peu de renseignements dans les revues sur ce genre d'appareils et toujours ces renseignements sont incomplets.

Le modèle Vavin occupant une surface de $0^m,80 \times 0^m,40$ et une hauteur de $1^m,60$, comprend, le cylindre supérieur 15 aimants et l'inférieur 20 aimants en fer à cheval capables de porter chacune 5 kilog.; il peut traiter par heure 300 kilog. de limaille.

Le modèle Hilder & Scott, avec un disque de $1^m,37$ de diamètre, passerait 2 tonnes de riblons par jour.

Au trieur Kessler de Mercadal, suivant la teneur du minerai en fer, on fait varier la vitesse de rotation du cylindre de 20 à 35 tours par minute; on peut facilement traiter par heure 3,5 tonnes calamine calcinée avec une force motrice d'un quart de cheval seulement. La production du courant (20 ampères, 20 volts) exige 2 chevaux de force, soit donc en tout $2^{ch.},5$ pour le fonctionnement de l'appareil.

Le séparateur Kessler vaut 2 200 fr.

Le modèle Siemens employé en Espagne, traiterait par jour 20 tonnes de minerai en grain, mais on ne donne ni ses dimensions ni les constantes du courant excitateur.

Digitized by Google

Voici quelques renseignements sur la trieuse Jaspar, qui fonctionne aux usines à zinc de la *Société anonyme Austro-Belge* à Corphalie (Huy) pour retirer des cendres plombeuses de four à zinc les parties ferrugineuses :

Longueur de chaque branche d'électro	$0^m,16$		
Diamèt. des cylindres.	$0^m.20$	Résist. des électros	$9^{ohms},4$
Longueur.	$0^m,30$	Intensité	8 à 10 amp.
Ecartement	$0^m,02$	Force électrom.	65 volts.
Nombre de tours	35	Prix	1400 fr.

On trie par heure 500 kil. de cendres qui donnent :

Produit plombeux (à 31 p. c. de Pb et 27,8 p. c. de fer)	230 kil.
— ferrugineux (à 18 p. c. de Pb et 79 p. c. de fer)	270 »

M. Jaspar construit des trieuses de plus grandes dimensions triant 20 tonnes par 10 heures, sur lesquelles il donne les indications suivantes :

Diamèt. du fil	$0^m,0025$	Poids du cuivre.	60 kil.
Résistance.	$9^{ohms},4$	Nombre de tours	50 »
Force él. (bobines en série)	65 volts	Intensité	7 amp.
Force du moteur.	2 chev.	Prix	2500 fr.

393. Calcul d'une trieuse type Edison. *Force magnétique sur l'unité de masse d'une particule à trier.*

MN (fig. 35) est le pôle de l'électro de hauteur l, AB la verticale suivant laquelle on laisse tomber les grains.

Nous admettons, pour simplifier, que les lignes de force sont toutes horizontales, que le champ magnétique est uniforme dans la région où tombent les grains et se trouve limité par MN, NB, BO, OM.

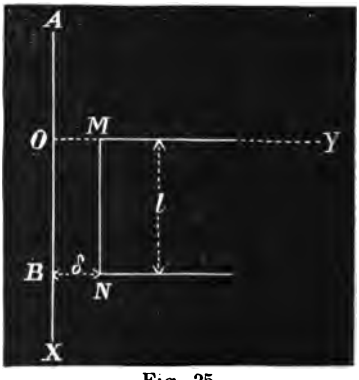


Fig. 35.

Les parcelles à trier arrivent en O avec une vitesse v_0.

Si f est la force magnétique à laquelle est soumise l'unité de masse m d'une particule :

Digitized by Google

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = mg\,;\; m\frac{d^2y}{dt^2} = mf = \mathrm{F}.$$

Ces équations intégrées donnent :

$$mx = mg\frac{t^2}{2} + mv_0t\,;\; mg = mf\frac{t^2}{2},$$

qui représentent une courbe dont l'équation est :

$$x^2 - \frac{2y}{f}(gx + v_0^2) + \frac{g^2y^2}{f^2} = 0.$$

En faisant dans cette équation $x = l$ et $y = \delta$, on peut la mettre sous la forme suivante, dans laquelle f_1 est la valeur de f dans ces conditions :

$$f_1 = \frac{\delta}{l^2}\left[gl + v_0^2 + \sqrt{v_0^2(v_0^2 + gl)}\right]$$

Supposons nulle la vitesse initiale v_0. Il vient :

$$f_1 = \frac{\delta gl}{l^2} = \frac{\delta g}{l}.$$

Exemple. Posons : $\delta = 10$ centimètres.

$l = 10$ »

$g = 981$ »

On aura dans ce cas particulier :

$$f_1 = 981 \text{ centimètres.}$$

C'est-à-dire que l'accélération due à la force magnétique sur l'unité de masse doit être égale à 981 centimètres.

Intensité de champ magnétique nécessaire. Nous supposons que les particules soient de petites sphères de volume μ.

Placées dans un champ d'intensité f_0, chacune d'elles est soumise à une force :

$$\mathrm{F} = -\frac{\mu - 1}{\mu + 2}\cdot\frac{3}{\pi 4}\cdot\frac{\mu}{2k_1}\cdot\frac{df_0^2}{dy} \text{ [Mascart],}$$

dans laquelle k_1 est le coefficient de magnétisation.

Si $\varkappa$ n'est pas trop petit, on peut poser

$$\frac{\mu - 1}{\mu + 2} = 1.$$

et la valeur de F devient :

$$\mathrm{F} = -\frac{3}{4\pi}\cdot\frac{\mu}{2k_1}\cdot\frac{df_0^2}{dy}.$$

Digitized by Google

L'intensité du champ varie à peu près suivant la fonction

$$f_0 = \frac{B}{1+y_0},$$

y_0 étant compté à porter de l'électro et B représentant le nombre de lignes de force par cent. car. à la surface de l'aimant.

On en tire :

$$F = +\frac{3}{4\pi}\cdot\frac{\mu}{2k_1}\cdot\frac{2B^2}{(1+y_0)}.$$

Prenons y_0 égal à sa valeur moyenne $\frac{\delta}{2}$:

$$F = \frac{3}{4\pi}\cdot\frac{\mu}{2k_1}\cdot\frac{2B^2}{(1+\frac{\delta}{2})^3}.$$

m étant la masse de la particule et d sa densité :

$$F = mf_1 = \frac{3}{4\pi}\cdot\frac{\mu}{k_1}\cdot\frac{B^2}{(1+\frac{\delta}{2})^3} = \frac{\nu d f_1}{k_1}$$

$$\text{d'où : } f_1 = \frac{3}{4\pi}\cdot\frac{1}{d}\cdot\frac{B^2}{(1+\frac{\delta}{2})^3}\cdot k_1.$$

Hauteur de la masse polaire. Introduisant la valeur $f_1 = \frac{\delta g}{l}$ trouvée plus haut :

$$\frac{\delta g}{l} = \frac{3}{4\pi}\cdot\frac{1}{d}\cdot\frac{B^2}{(1+\frac{\delta}{2})^3}\cdot k_1$$

$$B^2 = \frac{\delta g}{l}.d.\frac{4\pi}{3}(1+\frac{\delta}{2})^3.k_1.$$

D'où : $$l = \frac{\delta g}{B^2}.d.\frac{4\pi}{3}(1+\frac{\delta}{2})^3.k_1.$$

Application. Posons : $\delta =$ 10 centimètres
$l =$ 10 —
$g =$ 981 —
$d =$ 5 —
$k_1 =$ 1 (c'est le cas pour le fer).

Il vient : B = 2106,8.

Digitized by Google

C'est le nombre de lignes de force par cent. car. à la surface de l'aimant.

Autre applicatiion. On donne : $\delta = 20$ centimètres

$g = 981$ —

$d = 5$ —

$k_1 = 1$ —

et B = 4000 unités C. G. S. par centim. carré,

ce qui peut être considéré comme une bonne moyenne pour le nombre de lignes unites C. G. S. dans l'air entre deux pièces polaires.

On trouvera : $l = 34^{\text{centim.}},2 = 342$ millimètres.

Largeur du pôle. Elle est naturellement égale à celle de la nappe de matière à trier, laquelle est donnée par la quantité à passer dans un temps donné.

Excitation de l'électro. Elle peut être produite par une source quelconque, notamment par les dynamos qui servent à l'éclairage électrique. La longueur du fil pourra se calculer à raison de 35 mètres par volt fourni par la dynamo. Quant à son diamètre, que l'on fixera de façon à maintenir l'échauffement dans les limites ordinaires, il sera généralement compris entre $0^{m},002$ et $0^{m},004$ pour les trieuses de volume courant, excitées par un courant de 100 volts et 2 à 15 ampères.

Ces données suffiront pour guider le constructeur dans un cas donné.

Les autres modèles de trieuses se prêtent moins bien au calcul. mais on peut toujours, par des hypothèses qui n'introduisent que de légères différences, ramener tous les cas à celui qui vient d'être traité.

Digitized by Google

DOUZIÈME PARTIE

TABLEAUX DIVERS.

§ 394 Unités mécaniques C. G. S.

UNITÉS DE PUISSANCE

Erg par seconde $= \begin{cases} \frac{1}{10^7} \text{ watt} \\ \frac{1}{9{,}81 \times 10^7} \text{ kgm}^{\text{tre}} \text{ par sec.} \\ \frac{1}{736 \times 10^7} \text{ chev.-vap.} \end{cases}$

Watt ou volt-amp. $= \begin{cases} 10^7 \text{ ergs par sec.} \\ \frac{1}{9{,}81} \text{ kgm}^{\text{tre}} \text{ par sec.} \\ \frac{1}{736} \text{ chev.-vap.} \end{cases}$

Kgm^{tre} par seconde $= \begin{cases} 9{,}81 \times 10^7 \text{ ergs par sec.} \\ 9{,}81 \text{ watts} \\ \frac{1}{75} \text{ chev.-vap.} \end{cases}$

Chev.-vap. $= \begin{cases} 736 \times 10^7 \text{ ergs par sec.} \\ 736 \text{ watts} \\ 75 \text{ kgm}^{\text{tr.s}} \text{ par sec.} \end{cases}$

UNITÉS DE TRAVAIL

Erg $= \begin{cases} \frac{1}{10^7} \text{ joule} \\ \frac{1}{9{,}81 \times 10^7} \text{ kgm}^{\text{tre}} \\ \frac{1}{736 \times 10^7} \text{ ch.-v.-sec.} \end{cases}$

Joule ou watt-sec. $= \begin{cases} 10^7 \text{ ergs} \\ \frac{1}{9{,}81} \text{ kgm}^{\text{tre}} \\ \frac{1}{736} \text{ chev.-v.-sec.} \end{cases}$

Kgm^{tre} $= \begin{cases} 9{,}81 \times 10^7 \text{ ergs} \\ 9{,}81 \text{ joules} \\ \frac{1}{75} \text{ chev.-v.-sec.} \end{cases}$

Ch.-v.-sec. $= \begin{cases} 736 \times 10^7 \text{ ergs} \\ 736 \text{ joules} \\ 75 \text{ kgm}^{\text{tres}} \end{cases}$

UNITÉS DE CHALEUR

Calorie-gramme ou gramme-degré équivalant à 4,2 joules.
Calorie ordinaire ou kilog.-degré équivalant à 4,2×1000 »

Digitized by Google

§ 395 Conductibilités relatives des métaux par rapport à l'argent pur (L. Weiller).

Argent pur	100
Cuivre pur	99
Bronze silicieux télégraphique	98
Alliage cuivre et argent à 50 p. c.	86,65
Or pur	78
Siliciure de cuivre à 4 p. c. de silicium	75
Aluminium pur	54,2
Bronze silicieux téléphonique	35
Zinc pur	29,9
Bronze phosphoreux téléphonique	29
Laiton silicieux à 25 p. c. de zinc	26,5
Laiton à 35 p. c. de zinc	21,5
Alliage or et argent à 50 p. c.	16,1
Fer de Suède	16
Etain pur	15,4
Cuivre antimonieux	12,7
Bronze d'aluminium à 10 p. c.	12,6
Acier	12
Platine pur	10,6
Cuivre arsenical à 10 p. c. d'arsénic	9,1
Plomb pur	8,8
Bronze à 20 p. d'étain	8,4
Nickel pur	7,9
Bronze phosphoreux à 10 p. c. d'étain	6,5
Antimoine	3,8

§ 396. Résistance des fils et des barres de cuivre pur recuit, à 0° [densité = 8,9].

DIAM. EN MILLIM.	SECTION EN MILL. CAR.	POIDS PAR MÈTRE EN GRAMMES	LONGUEUR EN MÈTRES PAR KILOG.	RÉSISTANCE EN OHMS PAR MÈTRE
0,5	0,1963	1,74	576,0	0,081
1	0,7854	6,99	144,0	0,020
2	3,1420	27,95	36,0	0,0051
3	7,0690	62,93	16,0	0,0023
4	12,566	111,9	8,94	0,00129
5	19,630	174,0	5,76	0,00081
6	28,276	251,7	4,00	0,00058
7	38,486	342,7	2,92	0,000412
8	50,264	447,3	2,23	0,000321
9	63,601	567,0	1,76	0,000253
10	78,540	699,0	1,44	0,000167
20	314,20	2795,0	0,36	0,000051
30	706,90	6293,0	0,16	0,000023
40	1256,6	11184,0	0,0894	0,0000129
50	1963,0	17400,0	0,0574	0,0000081

Digitized by Google

§ 397 Résistance des crayons de charbon cylindrique par mètre courant (Joubert).

DIAMÈT. EN MILLIMÈT.	RÉSISTANCE EN OHMS	DIAMÈT. EN MILLIMÈT.	RÉSISTANCE EN OHMS
1	50	8	0,781
2	12,5	10	0,500
3	5,55	12	0,348
4	3,125	15	0,222
5	2,000	18	0,154
6	1,390	20	0,125

§ 398 Conductibilité électrique des minerais (Kiliani 1883).

BONS CONDUCTEURS.	MAUVAIS CONDUCTEURS.
Minerais de cuivre.	
Chalkosine, Philipsite, Pyrites, Chalkopyrite.	Cuprite, Azurite et Malachite, cuivre gris, panabase, silicate.
Minerais de fer.	
Pyrites, magnétite.	Pyrites arsénicales, fer micacé, sidérose, oolithes, limonite, oligiste, ilménite.
Minerais de nickel.	*Minerais de zinc.*
Nickel rouge et blanc. sulfure.	Blende, calamine, smithsonite.
Minerais de cobalt.	*Minerais d'antimoine.*
Cobaltine, speiss, pyrites cobaltifères.	Kermès naturel, régule d'antimoine.
Minerais de plomb.	
Galène.	Cérusite, plombs vert, rouge et jaune, anglésite, bournonite.
Minerais d'étain.	
Cassitérite.	Stannine, étains d'alluvions (stockwerk).

Minerais d'argent.

BONS CONDUCTEURS.

Argyrose, pyrargyrite, argent rouge clair.

Digitized by Google

§ 399. Résistance spécifique des sels fondus (1).

Azotate de potassium . . .	$Ct = 0,7241\,[1+0,005(t-350)]$
— de sodium . . .	$Ct = 1,302\,[1+0,005(t-350)]$
— d'argent. . . .	$Ct = 1,220\,[1+0,00272(t-350)]$
— d'ammonium . . .	$Ct = 0,400\,[1+0,0073(t-260)]$
Chlorure de potassium [Point de fusion 700°] . .	$Ct = 1,788\,[1+0,0068(t-750)]$
— de sodium . . .	$Ct = 3,40\,[1+0,0060(t-750)]$
[Point de fusion 715°] — de calcium . . .	$Ct = 1,16\,[1+0,0046(t-750)]$
[Point de fusion 705°] — de plomb . . .	$Ct = 1,97\,[1+0,0020)t-600)]$
Bromure de potassium [Point de fusion 690°] . .	$Ct = 1,40\,[1+0,0045(t-750)]$
— de sodium . . .	$Ct = 2,85\,[1+0,0045(t-750)]$
[Point de fusion 700°] Iodure de potassium . . .	$Ct = 1,16\,[1+0,004(t-650)]$
[Point de fusion 595°] — de sodium . . .	$Ct = 2,30\,[1+0,004(t-650)]$
[Point de fusion 610°] Chlorate de potassium . .	$Ct = 0,454$ à 355° (2)
— de sodium . . .	$Ct = 0,653$ à 265° (2)

§ 400. Résistance spécifique de différents liquides.

LIQUIDES	RÉSISTANCE EN OHMS
Chlorure de potassium (27gr,6 dans 500 gr. d'eau)	1,13
— — 1000 gr. —	2,16
— — 2000 gr. —	3,92
Chlorure de sodium, 25gr,8 dans 100 gr. d'eau	0,38
— 27gr,6 — 500 gr. —	1,13
— — — 1000 gr. —	2,91
Chlorure de calcium dissous, densité 1,04 . .	1,32
Chlorure de magnésium	1,32
Chlorure de zinc	2,14
Nitrate de potassium 18gr,9 dans 100 gr. d'eau	0,53
— 10gr,48 —	0,86
— 4gr,40 —	2,12
— 1gr,54 —	4,06
Acide nitrique, densité 1,35 à 16°	1,39
— sulfurique à 12 p. c. et à 13° centig. . .	1,37
— — à 50,5 p. c. et à 14,5° — . .	1,08

(1) Voir § 12 la formule générale.

(2) On n'a pu déterminer pour ces deux sels la variation de la conductibilité en fonction de la température, les températures auxquelles on a opéré n'ayant présenté qu'une différence de 10°, à cause de la facile décomposition de ces corps.

Digitized by Google

§ 401. Récistance spécifique des solution de potasse et soude caustiques, de sel marin, de sulfates de zinc et de cuivre (Kohlrausch, 1876).

SOLUTION	POIDS SPÉCIFIQUE A 18°	RÉSISTANCE SPÉCIFIQUE A 18°	DIMINUTION DE LA RÉSISTANCE POUR 1°
KHO 4,2 p. c.	1,04	6,90 ohms	1,88 p. c.
8,4	1,08	3,69	1,87
16,8	1,16	2,21	1,94
25,2	1,24	1,86	2,10
29,4	1,29	1,85	2,22
33,6	1,33	1,88	2,37
42,0	1,43	2,54	2,84
NaHO 2,5	1,03	9,26	1,95
5	1,06	5,12	2,02
10	1,11	3,22	2,18
15	1,17	2,90	2,50
20	1,23	3,08	3,01
25	1,28	3,71	3,70
30	1,34	4,99	4,52
35	1,39	6,70	5,54
40	1,44	8,70	6,52
42	1,46	9,44	6,95
NaCl 5	1,03	15,0	2,18
10	1,07	7,66	2,15
15	1,11	6,15	2,13
20	1,15	5,16	2,17
25	1,19	4,72	2,18
26,4	1,20	4,68	2,34
ZudO$_4$ 5	1,05	52,1	2,26
10	1,11	31,1	2,24
15	1,17	24,1	2,29
20	1,23	21,5	2,42
23,7	1,25	20,87	"
25	1,30	20,9	2,59
30	1,38	22,6	2,74
CudO$_4$ 2,5	1,02	92,5	2,14
5	1,05	53,3	2,17
10	1,11	31,4	2,19
15	1,17	23,9	2,32
17,5	1,20	21,9	2,37

Digitized by Google

§ 402. Equivalents chimiques et électrolytiques (1).

NOMS DES CORPS	SYMBOLE	POIDS ATOMIQUES	EQUIVALENTS chimiques	EQUIVALENTS électrochimiques en milligr.	POIDS libérés par un ampère-heure en grammes
Aluminium	Al	27	9	0,0973	0,306
Antimoine	Sb	122	40,6	0,4172	1,502
Argent	Ag	108	108	1,1800	4,025
Arsenic	As	75	25	0,2730	0,931
Azote	Az ou N	14	—	—	—
Baryum	Ba	137	68,5	0,7480	2,555
Bismuth	Bi	210	70	0,7650	2,608
Bore	Bo	11	3,7	0,0404	0,137
Brôme	Br	80	80	0,8280	2,981
Cadmium	Cd	112	56	0,5797	2,087
Calcium	Ca	40	20	0,2069	0,745
Carbone	C	12	3	0,0327	0,111
Chlore	Cl	35,5	35,5	0,3675	1,323
Chrôme	Cr	52	26	0,2689	0,968
Cobalt	Co	59	29,5	0,3052	1,099
Cuivre (min.)	Cu	63,6	63,6	0,6536	2,353
Cuivre (max.)	—	63,6	31,8	0,3263	1,185
Etain	Sn	118	59	0,6105	2,198
Fer (min.)	Fe	56	28	0,2897	1,043
Fer (max.)	—	56	18,6	0,1922	0,692
Fluor	Fl	19	19	0,1966	0,708
Hydrogène	H	1	1	0,01036	0,037
Iode	I ou Io	127	127	1,3147	4,733
Iridium	Ir	193	48,2	0,5266	1,796
Lithium	Li	7	3,5	0,0382	0,130
Magnésium	Mg	24	12	0,1242	0,447
Mang. (min.)	Mn	55	27,5	0,2844	1,024
Mang. (max.)	—	55	13,7	0,1422	0,512
Merc. (max.)	Hg	200	100	1,0344	3,726
Molybdène	Mo	96	48	0,5245	1,788
Nickel	Ni	59	29,5	0,3052	1,099
Or	Au	196,6	65,5	0,6730	2,423
Osmium	Os	195	48,7	0,5320	1,714
Oxygène	O	16	8	0,0827	0,298
Palladium	Pd	106,5	26,6	0,2906	0,991
Phosphore	P ou Ph	31	—	—	—
Platine	Pt	194,4	48,6	0,5030	1,811
Plomb (min.)	Pb	207	103,5	1,0686	3,847
Potassium	K	39	39	0,4036	1,453
Rhodium	Rh	104	21	0,2294	0,782
Sélénium	Se	79	39,5	0,4315	1,472
Silicium	Si	28	7	0,0719	0,259
Sodium	Na	23	23	0,2380	0,857
Soufre	S	32	16	0,1655	0,596
Strontium	Sr	87,5	43,7	0,4774	1,628
Tellure	Te	125	62,2	0,6795	2,318
Thallium	Tl	204	51	0,5572	1,900
Titane	Ti	50	25	0,2730	0,931
Tungstène	Tu	184	92	1,0510	3,428
Uranium	U	240	60	0,6556	2,236
Vanadium	V	51	51	0,5572	1,900
Zinc	Zn	65	32,5	0,3244	1,211

(1) Un bon nombre de ces chiffres sont théoriques, se rapportant à des corps dont la libération éléctrolytique n'a pas encore été effectuée.

Digitized by Google

§ 403. Tableau des constantes thermiques (Tommasi).

Formule générale : $X = C - \theta$,

X, chaleur de formation du sel $\varkappa$ que l'on a en vue,

C. » » de potassium correspondant,

θ, constante thermique correspondant à la base du sel $\varkappa$.

VALEURS DE θ PAR RAPPORT AUX ÉQUIVALENTS DES SELS DISSOUS (O=8).		SELS	POIDS MOLÉCULAIRES	
			FORMULE	CHALEUR DE FORMATION
Acides (sels d'hydrogène)	61,5 cal.	Fluorure	KFl	98,4
Sels d'argent . . .	87,4	Chlorure	KCl	100,8
Sels de magnésium .	7,3	Bromure	KBr	91,0
— zinc . . .	44,4	Iodure	KIo	74,7
— cadmium . .	52,7	Cyanure	KCy	64,7
— aluminium.	3×21,65	Sulfure	K_2S	112,4
— manganèse. .	36,8	Chlorate	$KClO_3$	96,0
— fer (proto) . .	50,8	Hydrate	KHO	82,3
— fer (per) .	3×58,2	Sulfate (neutre)	K_2SO_4	196,0
— nickel. . .	54,0	Sulfate (acide)	$KHSO_4$	96,0
— cobalt. . .	53,4	Chromate	K_2CrO_4	189,2
— cuivre . .	69,5	Azotate	KNO_3	96,1
— mercure . .	71,0	Carbonate (neutre)	K_2CO_3	184,8
— plomb. . .	61,6	Carbonate (acide)	$KHCO_3$	93,4
— étain (proto) .	60,2	Acétate	$KC_2H_3O_2$	95,6
— étain (bi) . .	22,2	Oxalate (neutre)	$K_2C_2O_4$	193,2
— or . . .	72,35	Oxalate (acide)	KHC_2O_4	96,1

Digitized by Google

§ 404. Chaleur de formation de quelques fluorures.

FORMULES MOLÉCULAIRES	MOLÉCULES	CHALEUR DE FORMATION DES COMPOSÉS	
		SOLIDES	DISSOUS
HFl+KHO	76,1	38,2	16,1
HFl+NaHO	60	39,9	16,3
2HFl+CaH_2O_2	114	66,6	37,2
2HFl+MgH_2O_2	98	56,8	30,4
2HFl+PbH_2O_2	281	32,8	22,2
HFl+AgHO	145	24,3	7,3
KFl+HFl	78,1	21.1	— 0.3
NaFl+HFl	62	17,1	— 0,3

§ 405. Chaleur de formation des sulfures métalliques.

SULFURES DE	FORMULES MOLÉCULAIRES	MOLÉCULES	ÉQUIVALENTS	CHALEUR DÉGAGÉE composé solide	
				PAR GR.-MOLÉCULE	PAR ÉQUIVALENT
Potassium. .	K^2S	110,2	55,1	102,2	51,1
Sodium. . .	Na^2S	78	39	88,4	44,2
Aluminium .	Al^2S^3	150	25	124,4	20,7
Manganèse .	MnS	87	43,5	45,2	22,6
Fer	FeS	88	44	23,8	11,9
Zinc. . . .	ZnS	97	48,5	43,0	21,5
Cadmium . .	CdS	144	72	34,0	17,0
Cobalt . . .	CoS	91	45,5	21,8	10,9
Nickel . . .	NiS	91	45,5	19,4	9,7
Plomb . . .	PbS	239	119,5	17,8	8,9
Cuivre (proto).	Cu^2S	159,2	79,6	20,2	10,1
Cuivre . . .	CuS	95,6	47,8	10,2	5,1
Mercure . .	HgS	232	116	19,8	9,9
Argent . . .	Ag^2S	140	124	3,0	1,5
Titane . . .	Ti^2S	132	66	21,6	10,8
Antimoine. .	Sl^2S^3	122	20,3	34,0	5,6

Digitized by Google

§ 406. Chaleur de formation des oxydes métalliques.

NOMS	FORMULES MOLÉCULAIRES	MOLÉCULES	ÉQUIVALENTS	CHALEUR DÉGAGÉE A L'ÉTAT LIQUIDE EN CAL. ORDIN. PAR GR.-MOL.	PAR ÉQUIVAL^t
Eau	H^2O	18	9,0	69,0 (1)	34,5 (1)
Potasse	KHO	56,1	56,1	69,8 (2)	69,8 (2)
Soude	NaHO	40	40	67,8 (3)	67,8 (3)
Chaux anhydre . .	CaO	56	28	112,0 (4)	56,0 (5)
Chaux hydratée. .	CaO,H^2O	74	37	127,0	63,5
Magnésie	MgO,H^2O	59	29,5	149,8	74,9
Alumine anhydre .	Al^2O^3	102	17,6	386,0	64,3
Alumine hydratée .	$Al^2O^3,3H^2O$	156	26,0	391,6	65,2
Protox. de mang. .	MnO	71	35,5	94,8	47,4
Biox. de manganèse.	MnO^2	87	41,7	116,2	58,1
Protox. de fer. . .	FeO	72	36,0	69,0	34,5
Perox. de fer . . .	Fe^2O^3	160	26,6	191,2	35,2
Oxyde magnétique .	Fe^3O^4	232	25,7	269,0	29,6
Oxyde de nickel hyd.	NiO,H^2O	93	46,5	61,4	30,7
Oxyde de cobalt . .	CoO	75	37,5	64,0	32,0
Oxyde de zinc anh. . . .	ZnO	81	40,5	86,4	43,2
Oxyde de zinc hyd. . . .	ZnO,H^2O	99	49,5	83,6	41,8
Protoxyde de plomb anh. . .	PbO	223	111,5	51,0	25,5
Protoxyde de plomb hyd. . .	PbO,H^2O	241	120,5	53,4	26,7
Protox. de cuivre .	Cu^2O	143,2	71,6	42,0	21,0
Bioxyde de cuivre anh. . .	CuO	79,6	39,8	40,4	20,2
Bioxyde de cuivre hyd. . .	CuO,H^2O	97,6	48,8	38,0	19,0
Oxyde d'argent . .	Ag^2O	232	116	7,0	3,5
Oxyde de platine. .	PtO	213,2	106,6	15,0	7,5
Oxyde de bismuth .	Bi^2O^3	468	78	137,8	22,9
Oxyde antimonieux .	Sb^2O^3	292	48,6	167,4	27,9

(1) A l'état liquide.
(1) A l'état dissous 82,3.
(3) A l'état dissous 77,6.
(4) A l'état dissous 150,1.
(5) A l'état dissous 75,05.

Digitized by Google

§ 407. Chaleur de formation de quantités équivalentes de divers sels, dans l'état dissous ou précipité, au moyen des acides dissous et des bases dissoutes ou précipitées.

ÉQUIVALENTS DES BASES	Chlorures HCl = 2 lit.	Azotates HNO_3 = 2 lit.	Acétates $C_2H_4O_2$ = 2 lit.	Oxalates $\frac{1}{2}C_2H_2O_4$ = 4 lit.	Sulfates $\frac{1}{2}H_2SO_4$ = 2 lit.	Sulfures $\frac{1}{2}H_2S$ = 8 lit.	Cyanures HCy = 2 lit.	Carbonates $\frac{1}{2}CO_2$ = 15 lit.
NaHO (1)	13,7	13,7	13,3	14,3	15,85	3,85	2,9	10,2
KHO (1)	13,7	13,8	13,3	14,3	15,7	3,85	3,0	10,1
NH_3 (1)	12,45	12,5	12,0	12,7	14,5	3,1	1,3	5,3
$\frac{1}{2}$ CaO (2)	14,0	13,9	13,4	18,5	15,6	3,9	3,2	9,8(5)
$\frac{1}{2}$ BaO (3)	13,85	13,9	13,4	16,7	18,4(5)	»	3,2	11,1
$\frac{1}{2}$ SrO (4)	14,0	13,9	13,3	17,6	15,4(5)	»	3,1	10,5(5)
$\frac{1}{2}$ MgO (5)	13,8	13,8	»	»	15,6	»	»	9,0
$\frac{1}{2}$ MnO (5)	11,8	11,7	11,3	14,3	13,5	5,1(5)	»	6,8(7)
$\frac{1}{2}$ FeO (5)	10,7	»	9,9	»	12,5	7,3	»	5,0
$\frac{1}{2}$ NiO (5)	11,3	»	»	»	13,1	»	»	»
$\frac{1}{2}$ CoO (5)	10,6	»	»	»	13,3	»	»	»
$\frac{1}{2}$ CdO (5)	10,1	10,1	»	»	11,9	»	7,2(5)	»
$\frac{1}{2}$ ZnO (5)	9,8	9,8	8,9	12,5	11,7	9,6	7,3(5)	5,5
$\frac{1}{2}$ PbO (5)	10,7(7)	7,7	6,5	12,8	10,7(5)	13,3	»	6,7
$\frac{1}{2}$ CuO (5)	7,5	7,5	6,2	»	9,2	15,8	»	2,4
$\frac{1}{2}$ HgO (5)	9,45	»	3,0	7,0	»	24,35	15,5	»
$\frac{1}{2}$ Ag_2O (5)	20,1	5,2	4,7	12,9	7,2	27,9	20,9	6,9
$\frac{1}{6}$ Al_2O_3 (6)	9,3	»	»	»	10,5	»	»	»
$\frac{1}{6}$ Fe_2O_3 (6)	5,9	5,9	4,5	»	5,7	»	»	»
$\frac{1}{2}$ Cr_2O_3	6,9	»	»	»	8,2	»	»	»

(1) La solution portée à 2 litres.
(2) La solution portée à 25 litres.
(3) La solution portée à 6 litres.
(4) La solution portée à 10 litres.
(5) Précipité.
(6) Hydraté.
(7) Cristallisé.

N. B. Avec les oxydes insolubles, on a dissous l'équivalent d'acide dans 4 litres d'eau.

Digitized by Google

TREIZIÈME PARTIE

LISTE DES BREVETS (1).

---

§ 408. Fabrication des tubes, fils, etc. par dépôt électrolytique.

BREVETS ANGLAIS.

Elmore : 1885, 15988. — 86, 9211, 15831. — 87, 4054, 14212, 16637.

§ 409. Extraction des métaux nobles.

BREVETS ALLEMANDS (CLASSE 40).

Tichenor : 80, 11294. — Designolle : 80, 11415. — Barker : 82, 22619. — Cassel : 82, 27603. — Body : 83, 24876, 26136. — Molloy : 84, 28452. — Cassel : 84, 31105; 86, 38774. — Atkins : 87, 45774.

ANGLAIS.

Keith : 78, 2017. — Kagenbusch : 79, 4811. — Scott : 83, 944. — Möbius : 84, 16554. — Fitz-Gérald : 84, 6371. — Thoms : 86, 4553.

AMÉRICAINS.

Bonnet : 83, 298663. — Thomson : 85, 317246. — Body : 86, 333815.

(1) Le nombre qui suit le nom de l'inventeur est le millésime; le second est le n° du brevet. Les brevets Elmore, par exemple, ont été pris, le premier en 1885 sous le n° 15988; les deux suivants en 1886 sous les n°s 9211 et 15831. Ces renseignements sont extraits en grande partie du « *Handbuch der Elektrochemie und Elektrometallurgie* » par Vogel et Rösing; Enke, Stuttgard 1891.

Digitized by Google

RUSSES.

von Stempel & Rottermund : 12 Février 1888. — Lomonason : 4 Juillet 1887. — Siemens & Halske : 1r Mars 1888.

DIVERS.

FRANÇAIS. — Cassel : 86, 176107. — Minet : 89, 201671.
BELGE. — Liepman : 87, 2390.
AUTRICHIEN. — Loglenne : 14 Août 1888.

§ 410. Extraction des métaux alcalins.

BREVETS ALLEMANDS.

Grätzel : 83, 26962. — Höpfner : 84, 30414. — Omholt : Böttiger & Seidler : 85, 34728. — Grabau : 86, 41494; 89, 51898. — Kasemeyer : 88, 46334. — Feldman : 88, 50370.

Tous ces brevets, sauf le brevet Grätzel (cl. 75), appartiennent à la classe 40.

ANGLAIS.

Gerhard & Smith : 84, 16656. — Omholt, Böttiger & Seidler : 85, 7510.

FRANÇAIS.

Grätzel : 82, 152341 et 85, 172527. — Bernard : 87, 179680.

BELGES.

Grätzel : 82,59717; 84, 63808, 64974 et 85, 70979.

§ 411. Extraction de l'aluminium.

BREVETS ALLEMANDS (CLASSE 40).

Webster : 80, 11577. — Braun : 83, 28760. — Lossier : 84, 31089. — Walter : 84, 40626. — Cowles : 85, 33672, 34730, 35579 et 86, 36601. — Kleiner : 86, 42022. — Hé-

Digitized by Google

roult : 87, 47165. — Feldman : 87, 49915. — Burghardt : 88, 45020. — Nahnsen & Pfleger : 88, 46753. — Winckler : 88, 45824. — Kiliani : 89. 50508. — Knöfler & Ledderboge : 89, 49329. — Eckersley Daniel : 89, 50054. — Gérard-Lescuyer : 89, 48040.

ANGLAIS.

Berthaut : 70, 4087. — Johnson : 72, 2712. — Werderman : 73, 474. — Zdziarski : 84, 3090. — Grätzel : 85, 14325. — de Grousillers : 85, 8564. — de Montgelas : 86, 10607. — Toussin : 86, 6145.

FRANÇAIS.

Senet : 84, 165794. — Maische : 86, 180437. — Cowles : 65, 169453, 170700 et 86, 174315, 139188. — Bernard : 88, 83651, 188014. — Héroult : 88, 175711. — Diehl : 89, 192927.

AMÉRICAINS.

Cowles & Mabery : 85, 324659. — Brodley & Crocker : 86, 335499. — Hall : 89, 400666. — Wilson : 90, 430453.

BELGES.

Cowles : 85, 69930, 69931; 86, 71767, 71768, 72040 et 87, 76895, 77305.

DIVERS.

AUTRICHIEN. — *Pittsburg Reduction C°*, 26 Déc. 1889.
ITALIENS. — Garneri : 86 (IV quartal) et 87 (II quartal).
SUISSE. — Rennerfeldt : 89, 2155.
ESPAGNOL. — Bull : 89, 8527.

§ 412. Extraction du zinc de ses minerais.

BREVETS ALLEMANDS (CLASSE 40).

Luckow : 80, 14256. — Létrange : 81, 21775. — Herrmann : 83, 24682, 26091 et 84, 33107. — Kiliani : 84, 29900,

Digitized by Google

32864. — Königliches Hüttenamt : 85, 33589. — Burghardt : 89, 49682.

FRANÇAIS.

Michaud & de Hennezel : 84, 163711. — de Lalande : 87, 186466.

DIVERS.

ANGLAIS. — Watt : 87, 6294.
BELGE. — Lange : 90, 90804.
ESPAGNOL. — Letelié : 83, 2768.

§ 413. Extraction du zinc des déchets de fer-blanc et des crasses argentifères.

BREVETS ALLEMANDS (CLASSE 7).

Wallbridge : 87, 2739. — Gutensohn : 80, 12883. — Rösing : 86, 33589.

DIVERS.

ANGLAIS. — Beatson : 85, 11067.
FRANÇAIS. — Morin & Reillon : 89, 200195.
AMÉRICAIN. — Keith : 76, 179685.

§ 414. Extraction du nickel et du cobalt.

BREVETS ALLEMANDS.

André : 87, 6048 (cl. 40). — Menges : 86, 40354 (cl. 12).

ANGLAIS.

Wiggin & Smeaton : 84, 11267. — Wiggin & Johnstone : 85, 3923. — Thompson : 87, 4472.

AMÉRICAIN.

Body : 86, 333815.

Digitized by Google

§ 415. Extraction du plomb.

BREVETS ALLEMANDS.

Marchese : 82, 22429 (cl. 40). — Leuchs : 86, 38193 (cl. 40). — Menges : 86, 40534 (cl. 12).

DIVERS.

BELGE. — Blas & Miest : 23 Mai 1881.
ANGLAIS. — Keith : 78, 2017.

§ 416. Extraction du cuivre.

BREVETS ALLEMANDS (CLASSE 40).

Hartmann : 85, 32866. — Stolp : 86, 40434. — Siemens et Halske : 86, 42243, 48959. — Smith : 88, 50371. — Hoepfner : 88, 53782. — Seegal : 89, 53196.

ANGLAIS.

Wiggin & Smeaton : 84, 11267. — Marchese : 84, 12725. — Elmore & Harrett : 85, 15988. — Emmerson : 87, 14270.

AMÉRICAINS.

Farmer : 85, 319687. — Body : 86, 333815. — Hayden : 88, 337484.

DIVERS.

BELGE. — Liepmann : 87, 2390
ITALIEN. — Lombard : 87 (II quartal).

§ 417. Dispositions d'électrodes ou de voltamètres qui ne se rapportent pas à un métal spécial.

BREVETS ALLEMANDS (CLASSE 40).

Marchese : 82, 22429. — Möbius : 84, 36610. — Leuchs : 86, 38193. — Stolp : 86, 41061.

Digitized by Google

§ 418. Fours de fusion et de réduction.

BREVETS ALLEMANDS.

Menges : 86, 40534. — Cowles : 87, 41914. — Rogerson, Statter & Stevenson : 87, 43470. — Grabau : 86, 44511, 45012. — Reuleaux : 89, 49207. Tous ces brevets, sauf celui de Menges (cl. 12), appartiennent à la classe 40.

[Voir aussi les brevets Cowles, Héroult, Kiliani, Gérard-Lescuyer au § 411].

§ 419. Soudure électrique.

BREVETS ANGLAIS.

Werdermann : 74, 1438. — de Benardos & Olszewski : 85, 12984. — Elihu Thomson : 86, 10241; 88, 9686 et 89, 361, 361, 377. — Ries : 87, 12747. — Fowler : 89, 19892.

ERRATUM.

A la page 176, la résistance des conducteurs est inexacte; cette erreur est facile à rectifier par l'application du tableau § 396.

Digitized by Google

Digitized by Google

TABLE DES MATIÈRES.

PREMIÈRE PARTIE.

DIVISION. — L'ÉLECTROLYSE. — SA THÉORIE. — LES LOIS QUI LA RÉGISSENT.

CHAPITRE Ier.

Usages du courant électrique en métallurgie.

§§ 1. Définition. — 2. Effets physiques du courant en métallurgie. — 3. Effets chimiques du courant en métallurgie. — 4. Effets physico-chimique du courant en métallurgie. — 5. Avantages des procédés électrométallurgiques 1

CHAPITRE II.

Des décompositions par le courant électrique.

§§ 6. Corrélation entre le courant électrique et les phénomènes chimiques. — 7. L'électrolyse ; sa nomenclature. — 8. Notation abrégée pour désigner un voltamètre. — 9. Théorie de Clausius. — 10. Electrolyse par voie humide ; électrolyse par voie ignée. — 11. Résistance du liquide dans l'électrolyse par voie humide. — 12. Résistance du bain dans l'électrolyse par voie ignée. — 13. Résistance du contact des électrodes avec l'électrolyte. — 14. Décompositions électrolytiques simples. — 15. Réactions secondaires. — 16. Cas électrolytique le plus fréquent. 4

CHAPITRE III.

Les lois électrolytiques.

Lois relatives à l'intensité du courant. — §§ 17. Loi de Faraday. — 18. Influence de la conductibilité du bain. — 19. Présence dans le circuit d'un bain inélectrolysable dans les conditions de l'expérience. — 20. Electrolyse des sels à métaux plurivalents ; lois de Becquerel. — 21. Anomalies. — 22. Equivalents électrochimiques. — 23. Equivalent d'électricité. — Lois relatives à la force électro-

Digitized by Google

motrice. — 24. Loi de la force électromotrice minima. — 25. Loi de Thomson. — 26. Divergences de la loi de Thomson avec les données thermochimiques. — 27. Transformation de la formule de Thomson. — 28. Détermination de la force électromotrice de décomposition d'un électrolyte. — 29. Concordance des résultats obtenus par les physiciens. — 30. Loi de Sprague. — 31. Vérification des lois de Faraday et de Thomson. — 32. Vérification de la loi de Sprague; expériences de Berthelot. — 33. Variation de la force électromotrice minima avec la température. — 34. Données thermiques. — 35. Relations numériques entre les données thermiques (Tommasi). — 36. Loi des constantes thermiques. — Loi relative au travail consommé dans l'électrolyse simple, abstraction faite de tout phénomène secondaire. — 37. Facteurs du travail total. — 38. Travail chimique. — 39. Travail calorifique. — 40. Travail mécanique. — 41. Formule du travail total 13

CHAPITRE IV.

De la polarisation.

§§ 42. Double interprétation du mot polarisation. — 43. Phénomènes secondaires produisant une absorption d'énergie dans les opérations électrolytiques. — 44. Phénomènes secondaires causant une production d'énergie dans l'électrolyse. — 45. Les deux acceptions du mot polarisation. — 46. Sens du mot polarisation adopté dans cet ouvrage. — 47. Moyen de réduire la polarisation à son minimum. — 48. Valeur de la force électromotrice qui correspond à la marche la plus économique. 38

DEUXIÈME PARTIE.

CONDITIONS ÉCONOMIQUES D'UNE INSTALLATION ÉLECTROMÉTALLURGIQUE.

CHAPITRE Ier.

Du rapport à établir entre la résistance intérieure du générateur et la résistance extérieure ou du circuit voltamétrique.

§§ 49 Débit et rendement des piles hydroélectriques. — 50. Débit et rendement des machines électrodynamiques. — 51. Condition de meilleure allure d'une dynamo 44

CHAPITRE II.

De la disposition à donner à un circuit voltamétrique.

§§ 52. Expériences de Gramme. — 53. Meilleure disposition des bains au point de vue du rendement. — 54. Considérations à faire pour fixer le nombre de bains de la chaîne et la surface des anodes. 48

Digitized by Google

CHAPITRE III.

Du rapport à établir entre la force contre-électromotrice totale d'une chaîne voltamétrique et la force électromotrice du générateur.

§§ 55. Influence du moteur. — 56. Conditions du travail électrolytique maximum. — 57. Condition du rendement maximum. — 58. Circonstances à considérer pour fixer l'allure la plus avantageuse de la dynamo 52

CHAPITRE IV.

Engins et matériel d'une installation électrométallurgique.

Moteurs. — §§ 59. Moteurs à vapeur, turbines, roues hydrauliques. — Générateurs. — 60. Conditions que doivent remplir les dynamos. — 61. Moyens d'éviter l'inversion de polarité des électros. — 62. Brise-courant. — 63 Conditions essentielles du courant dans les procédés de fusion et de traitement mixte. — Conducteurs. — 64. Métal et section des conducteurs. — Instruments de mesure. — 65. Ampèremètres et voltamètres. — Bacs, cuves, voltamètres ou bassins d'électrolyse. — 66. Bacs en verre, en grès, en bois. — 67. Revêtement des bacs. — Tuyaux et pompes. — 68 Nécessité d'une bonne circulation du liquide. — 69. Moyens d'obtenir une bonne circulation. — Creusets et fours. — 70. Creusets de fusion et fours de réduction. — 71. Creusets-voltamètres. — Electrodes. — 72. Anodes. — 73. Cathodes. — 74. Séparation des électrodes 57

TROISIÈME PARTIE.

TRAVAIL ÉLECTROLYTIQUE. — CALCUL. — MESURE. — APPLICATIONS.

CHAPITRE Ier.

Calcul du travail à dépenser dans une électrolyse donnée.

§§ 75. Donnée du problème. — 76. Formule générale du travail. — 77. Calcul de l'intensité (I). — 78. Mesure de la résistance d'un bain (r_2). — 79. Détermination de la force contre-électromotrice résultante (ε). — 80. Moyens d'étudier la polarisation. — 81. Détermination des trois facteurs de la résistance totale (r, r_1, nr_2) . . . 68

CHAPITRE II.

Mesure du travail consommé par une électrolyse en marche.

§§ 82. Importance des mesures fréquentes. — 83. Mesure de la résistance intérieure d'un générateur (r) et de la résistance des conducteurs (r_1). — 84. Mesure de l'intensité (I). — 85. Mesure si-

Digitized by Google

multanée de la résistance d'un bain (r_1) et de la force contre-électromotrice résultante (z) 79

CHAPITRE III.

Applications numériques.

Application à la chimie. — §§ 86. Electrolyse de l'eau. — Applications à la métallurgie. — 87. Les trois problèmes à résoudre. — 88. Electrolyse du sulfate de cuivre. — 89. Raffinage du cuivre. — 90. Dissociation du sulfure de cuivre 82

QUATRIÈME PARTIE.

PRÉPARATION ÉLECTROLYTIQUE DES MÉTAUX.

§§ 91. Objet de ce résumé. — 92. Préparation du sélénium. — 93. Préparation du tellure. — 94. Préparation de l'arsenic. — 95. Préparation de l'antimoine. — 96. Préparation du bismuth. — 97. Préparation du silicium. — 98. Préparation du potassium. — 99. Préparation du sodium. — 100. Préparation du magnésium. — 101. Préparation du zinc. — 102. Préparation du cadmium. — 103. Préparation de l'aluminium. — 104. Préparation du gallium. — 105. Préparation du tungstène. — 106. Préparation du manganèse. — 107. Préparation du chrôme. — 108. Préparation du fer. — 109. Préparation du nickel. — 110. Préparation du cobalt. — 111. Préparation du cuivre. — 112. Préparation du mercure. — 113. Préparation du plomb. — 114. Préparation de l'étain. — 115. Préparation de l'argent. — 116. Préparation de l'or. — 117. Préparation du platine. — 118. Préparation de l'iridium. — 119. Préparation de l'osmium. — 120. Préparation du rodium. — 121. Préparation du palladium 84

CINQUIÈME PARTIE.

GALVANOPLASTIE.

CHAPITRE Ier.

Ustensiles employés dans la galvanoplastie.

§§ 122. Définition de la galvanoplastie. — 123. Historique. — 124. Les deux classes d'appareils employés en galvanoplastie. — 125. Appareil de Jacobi. — 126. Appareils ordinaires. — 127. Appareils pour revêtir les petits objets. — 128. Ustensiles accessoires. 104

CHAPITRE II.

Nickelage.

§§ 129. Quelques propriétés du nickel. — 130. Qualités d'un bon

Digitized by Google

nickelage. — 131. Préparation du bain. — 132. Des anodes. — 133. Surface des anodes. — 134. Bains auxiliaires. — 135. Préparation des pièces à revêtir. — 136. Distance entre les anodes et les objets à revêtir. — 137. Conduite de l'opération. — 138. Traitement au sortir du bain. — 139. Renickelage. — 140. Durée des bains. — 141. Nickelage du zinc 108

CHAPITRE III.

Argenture

§§ 142. Importance de l'argenture. — 143. Bains pour l'argenture. — 144 Des anodes. — 145. Préparation des pièces à argenter. — 146. Argenture du maillechort. — 147. Surface et écartement des anodes. — 148. Opération. — 149. Finissage des pièces. — 150. Revivification des vieux bains d'argent 124

CHAPITRE IV.

Dorure.

§§ 151. Bains pour la dorure. — 152. Préparation des objets à dorer. — 153. Opération. — 154. Finissage des objets dorés. — 155. Revivification des bains d'or. — 156. Incrustation d'or et d'argent. 129

CHAPITRE V.

Cuivrage.

Cuivrage de la fonte et du fer. — §§ 157. Qualités du cuivre galvanoplastique. — 158. Cuivrage intermédiaire. Procédé Oudry. — 159. Cuivrage direct. Procédé Weil. — 160. Cuivrage direct. Procédé Gauduin. — 161. Procédé Walenn. — 162. Cuivrage des fils d'acier pour la télégraphie. — 163. Cuivrage des rouleaux d'impression. Procédé Wilde. — 164. Cuivrage intermédiaire. — Cuivrage du zinc et des corps non métalliques. — 165. Cuivrage du zinc. Procédé Watt. — 166. Cuivrage des corps non métalliques Procédé Hockin . . . 132

CHAPITRE VI.

Dépôts métalliques divers.

§§ 167. Bains de laitonisage. — 168. Bains de bronzage. — 169. Bain pour le dépôt d'un alliage de zinc, d'étain et de cuivre. — 170. Bain pour le dépôt du platine. — 171. Bains pour le dépôt du palladium. — 172. Bains pour le dépôt du plomb. — 173. Electrochromoplastie. — 174. Bains pour le dépôt du zinc. — 175. Bain pour le dépôt du fer. — 176. Bains pour le dépôt de l'étain. — 177. Bain pour le dépôt de l'antimoine. — 178. Bains pour le dépôt de l'aluminium. — 179. Bains pour le dépôt du cadmium. — 180. Bains

Digitized by Google

pour le dépôt du cobalt. — 181. Bains pour le dépôt du maillechort (alliage de cuivre, zinc et nickel). — 182. Constantes du courant en galvanoplastie 138

CHAPITRE VII.

Galvanoplastie et électrotypie.

Galvanoplastie. — §§ 183. Définition. — 184. Moules métalliques. — 185. Moules en matières plastiques. — 186. Galvanoplastie massive. — 187. Galvanoplastie en ronde-bosse. — 188. Patinage ou bronzage. — Electrotypie. — 189. Définition. — 190. Moules. — 191. Anodes. — 192. Bains. — 193. Opération. — 194. Finissage des clichés. — 195. Montage. — 196. Aciérage des clichés. — 197. Nickelage des clichés 147

CHAPITRE VIII.

Oxydation des surfaces métalliques (bronzage).

§§ 198. Dépôt de magnétite sur le fer et l'acier. Procédé de Méritens. — 199. Dépôt de peroxyde de plomb sur le fer. Procédé Becquerel. — 200. Dépôt de peroxyde de plomb sur le fer et l'acier. Procédé Haswell 155

SIXIÈME PARTIE.

FABRICATION DES TUBES, TÔLES, FILS, ETC. EN CUIVRE, PROCÉDÉS ELMORE.

§§ 201. Fabrication des tubes. Principe et avantages du procédé. — 202. Procédé direct. — 203. Procédé par virole à étirer. — 204. Renseignements pratiques récents. — 205. Fabrication des fils, tôles, etc. 158

SEPTIÈME PARTIE.

RAFFINAGE DES MÉTAUX.

CHAPITRE Ier.

Séparation électrolytique des métaux.

§§ 206. Ordre de précipitation des métaux en dissolution. — 207. Cas où la séparation est assez parfaite. — 208. Ordre de précipitation des métaux à l'état solide. — 209. Cas où la séparation est assez complète. — 210. Cas des réactions à étapes successives. — 211. Moyens de changer les propriétés électrochimiques relatives de certains métaux 162

Digitized by Google

CHAPITRE II.

Affinage des métaux.

§§ 212. Avantages de l'affinage par l'électrolyse. — Raffinage du cuivre (procédé Elkington). — 213. Principaux ateliers de raffinage du cuivre. — 214. Conditions pour obtenir du cuivre électrolytique très pur. — 215. Composition du liquide électrolytique: sa résistance spécifique. — 216. Densité du courant. — 217. Distance entre les anodes et les cathodes. — 218. Epaisseur des anodes et des cathodes. — 219. Force électromotrice nécessaire; force contre-électromotrice. — 220. Composition des boues; leur influence sur la solution. — 221. Traitement des produits. — 222. Conditions que doit remplir un atelier de raffinage. — 223. Affinage de Hambourg. — 224. Affinerie de Marseille. — 225. Considérations générales pour installer une affinerie de cuivre. — 226. Application. — Raffinage du plomb (procédé Keith). — 226. Objet du procédé Keith. — 227. Théorie du procédé. — 228. Traitement des produits. — Raffinage de l'argent. — 229. Procédé Moebius. — 230. Procédé de la « *Norddeutsche Affinerie.* » — 231. Procédé Cassel. — 232. Raffinage des crasses argentifères. Procédé Rosing. — Raffinages divers. — 233. Raffinage du zinc. — 234. Séparation de l'étain des déchets de fer-blanc. — 235. Raffinage du nickel. — 236. Traitement des vieilles monnaies. — 237. Traitement des mattes, speiss, etc. . . 170

HUITIÈME PARTIE.

TRAITEMENT DES MINERAIS.

CHAPITRE Ier.

Historique.

§§ 238. Importance de la question. — 239. Extraction des métaux nobles. — 240. Extraction des métaux alcalins. — 241. Extraction des métaux alcalino-terreux. — 242. Extraction des métaux terreux. — 243. Extraction du cuivre. — 244. Extraction du zinc. — 245. Extraction du plomb. — 246. Extraction de l'antimoine. — 247. Extraction du nickel 193

CHAPITRE II.

Calcul du poids de charbon nécessaire à la précipitation d'un kilogramme de métal par différents procédés.

§§ 248. Electrolyse du sulfate de zinc. — 249. Electrolyse du chlorure de zinc. — 250. Electrolyse du carbonate zinco-ammoniqué. — 251. Dissociation du sulfure de zinc. — 252. Electrolyse des sels de cuivre. — 253. Dissociation du sulfure de plomb. — 254. Disso-

Digitized by Google

ciation du chlorure de magnésium anhydre. — 255. Dissociation de l'alumine anhydre. — 256. Dissociation du fluorure d'aluminium anhydre 221

CHAPITRE III.

Traitements électrolytiques par voie humide.

Traitement des mattes cuivreuses (procédé Marchese). — §§ 257. Description du procédé. — 258. Essais préliminaires de M. Marchese. — Description de l'atelier de Casarza (Sestri-Levante) produisant 2 tonnes de cuivre électrolytique par 24 heures. — 259. Fonte des minerais. — 260. Anodes. — 261. Solution électrolytique. — 262. Cathodes. — 263. Bacs. — 264. Conducteurs. — 265. Circulation. — 266. Marche. — 267. Les sous-produits. — 268. Force consommée par tonne de cuivre en 24 heures. — 269. Atelier de Stolberg. — 270. Application. — 271. Conclusion. — Traitement des minerais de cuivre (procédé Siemens & Halske). — 272. Description du procédé Siemens & Halske. — Traitement des minerais de zinc grillés; procédé Watt. — 273. Description du procédé Watt. — 274. Prix de revient comparatifs. — Traitement des sulfures de zinc par anodes solubles. — 275. Avenir du procédé. — 276. Conclusion. — Traitement des minerais de plomb sulfuré riches (procédé direct. — 277. Principe de la méthode. — 278. Prix de revient comparatifs; conclusion. 227

CHAPITRE IV.

Traitements électrolytiques par voie ignée.

§§ 279. Avantages de l'électrolyse par voie ignée. — Extraction du magnésium (procédé Graetzel. — 280. Description du procédé Graetzel. — 281. Résultats obtenus. — Extraction de l'aluminium (procédé Kleiner). — 282. Description du procédé Kleiner. — 283. Résultats obtenus. — 284. Conclusion. — Extraction de l'aluminium (procédé Minet). — 285. Creuset-voltamètre. — 286. Electrodes. — 287. Dimensions du creuset. — 288. Composition du bain; sa régénération. — 289. Intensité du courant. — 290. Densité du courant. — 291. Relation entre les constantes du courant et celles de l'électrolyte. — 292. Force électromotrice minima de l'électrolyte. — 293. Température du bain. — 294. Contrôle du bain et dosages. — 295. Rendement. — 296. Perte par volatilisation. — 297. Pureté du métal obtenu. — 298. Résultats des trois années d'expériences. — 299. Consommation d'énergie. — 300. Application. — Extraction de l'aluminium (procédé Hall). — 301. Description du procédé Hall. . 257

CHAPITRE V.

Traitements mixtes ou électrothermiques.

Procédé Cowles. — §§ 302. Objet du procédé Cowles. — 303. Ma-

Digitized by Google

tières premières. — 304. Fourneaux électriques. — 305. Description d'une opération. — 306. Fabrication des alliages industriels. — 307. Effet utile du four Cowles. — 308. Application. — 309. Creuset Crompton. — Procédé Héroult. — 810. Comparaison avec le procédé Cowles. — 311. Creuset. — 312. Rendement du minerai. — 313. Consommation de charbon d'électrodes. — 314. Rendement du courant. — 315. Description de l'opération. — 316. Fabrication de l'aluminium pur. — 317. Effet utile du four Héroult. — 318. Application. — 319. Four Gérard-Lescuyer. — 320. Conclusion 272

CHAPITRE VI.

Minerais d'aluminium.

§§ 321. Importance des minerais artificiels d'aluminium. — 322. Préparation industrielle de l'alumine. — 323. Préparation du fluorure double d'aluminium et de sodium (cryolithe artificielle). . 291

NEUVIÈME PARTIE.

FUSION DES MÉTAUX.

Creusets à courant primaire. — §§ 324. Description du creuset électrique Siemens. — 325. Creuset Siemens modifié. — 326. Creuset Gerrish Farmer. — 327. Creuset Crompton. — 328. Creuset Rogerson, Statter & Stevenson. — 329. Chalumeau électrique. — 330. Résultats des essais Siemens. — 331. Rendement du creuset Siemens. — 332. Consommation de charbon. — 333. Détermination des constantes du courant. — 334. Conclusion. — Creusets à courants secondaires. — 335. Creuset Colby 293

DIXIÈME PARTIE.

SOUDURE ÉLECTRIQUE.

CHAPITRE Ier.

Théorie des divers procédés de soudure.

§§ 336. Historique. — 337. Principes des deux modes de soudure. — 338. Accroissement de résistance des métaux avec la température. — 339. Consommation d'énergie pour la soudure électrique. — 340. Détermination des constantes du courant. — 341. Comparaison des procédés par incandescence et par arc voltaïque 304

CHAPITRE II.

Soudure par arc (de Bénardos).

§§ 342. Manche à souder. — 343. Constantes du courant, généra-

Digitized by Google

teurs, commutation. — 344. Soudure des têtes. — 345. Soudure en dessous. — 346. Soudure verticale. — 347. Soudure bout à bout. — 348. Soudure des fils. — 349. Perçage et rivure de tôles. — 350. Propriétés mécaniques de la soudure par arc. — 351. Application des procédés de Bénardos 310

CHAPITRE III.

Soudure par rapprochement.

Soudure directe (Thomson). — §§ 352. Principe du soudeur Thomson. — 353. Premier dispositif. — 354. Forges Thomson exposées à Paris (1889). — 355. Modèle récent. — 356. Conditions de la soudure par rapprochement et soins apportés par l'opérateur. — 357. Puissance du moteur. — 358. Energie absorbée et durée de la soudure. — 359. Propriétés mécaniques de la soudure par rapprochement. — 360. Avantages de la soudure électrique. — 361. Jugement porté par le Conseil de l'Amirauté des Etats-Unis sur la soudure par rapprochement. — 362. Prix de revient de la soudure par rapprochement. — 363. Applications particulières. — Soudure indirecte. — 364. Principe. — 365. Soudure automatique. — 366. Avenir de la soudure électrique 315

CHAPITRE IV.

Procédés divers.

Procédés Coffin. — §§ 367. Forge à rapprochement vertical. — 368. Forge à quadrant. — 370. Influence d'un effort de traction. — Procédés récents. — 371. Soudure dans le vide. — 372. Soudure des bandages. — 373. Soudure par rayonnement et par courants de Foucault. — 374. Rivure Dewey pour les tôles. — 375. Soudure mixte. — 376. Fer à souder Miner 328

ONZIÈME PARTIE.

TRIAGES MAGNÉTIQUE ET ÉLECTROMAGNÉTIQUE.

§§ 377. Historique. — 378. Usage des trieuses. — Trieuses magnétiques. — 379. Trieuse Hobson. — 380. Trieuse Vavin. — 381. Trieuse W. Collier. — Trieuses électromagnétiques. — 382. Inconvénient des trieuses magnétiques. — 383. Trieuse Chenot. — 384. Trieuse Siemens. — 385. Trieuse Ball & Norton. — 386. Trieuse Hilder & Scott. — 387. Trieuse Edison. — 388. Trieur Moffat. — 289. Trieuse Kessler. — 390. Trieuse Conckling. — 391. Trieuse Jaspar. — 392. Renseignements numériques sur les trieuses. — 393. Calcul d'une trieuse type Edison 332

Digitized by Google

DOUZIÈME PARTIE.

TABLEAUX DIVERS.

§§ 394. Unités mécaniques C. G. S. — 395. Conductibilités relatives des métaux par rapport à l'argent pur (L. Weiller). — 396. Résistance des fils et des barres de cuivre pur recuit, à 0° (densité = 8,9). — 397. Résistance des crayons de charbon cylindrique par mètre courant (Joubert). — 398. Conductibilité électrique des minerais (Kiliani 1883). — 399. Résistance spécifique des sels fondus. — 400. Résistance spécifique de différents liquides. — 401. Résistance spécifique des solutions de potasse et soude caustiques, de sel marin, de sulfates de zinc et de cuivre (Kohlrausch, 1876). — 402. Equivalents chimiques et électrolytiques. — 403. Tableau des constantes thermiques (Tommasi). — 404. Chaleur de formation de quelques fluorures. — 405. Chaleur de formation des sulfures métalliques. — 406. Chaleur de formation des oxydes métalliques. — 407. Chaleur de formation de quantités équivalentes de divers sels, dans l'état dissous ou précipité, an moyen des acides dissous et des bases dissoutes ou précipitées 344

TREIZIÈME PARTIE.

LISTE DES BREVETS.

§§ 408. Fabrication des tubes, fils, etc. par dépôt électrolytique. — 409. Extraction des métaux nobles. — 410. Extraction des métaux alcalins. — 411. Extraction de l'aluminium. — 412. Extraction du zinc de ses minerais. — 413. Extraction du zinc des déchets de fer-blanc et des crasses argentifères. — 414. Extraction du nickel et du cobalt. — 415. Extraction du plomb. — 416. Extraction du cuivre. — 417. Dispositions d'électrodes ou de voltamètres qui ne se rapportent pas à un métal spécial. — 418. Fours de fusion et de réduction. — 419. Soudure électrique. 354

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

89089717391

B89089717391A

Digitized by Google

Digitized by Google

89089717391
b89089717391a

Digitized by Google